

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Preparação de blendas de PVDF/lignina kraft para  
aplicação em água de produção de petróleo”  
" Preparation of PVDF/kraft lignin blends for application in petroleum  
production water "**

**Vagne Milagres Cáo**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2018**

Vagne Milagres Cáo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

**Área de Concentração:** Química

**Linha de Pesquisa:** Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof(a). Dr(a). Paulo Roberto Filgueiras

**VITÓRIA  
2018**

# **“Preparação de blendas de PVDF/lignina kraft para aplicação em água de produção de petróleo”**

**Vagne Milagres Cáo**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.**

**Aprovado(a) em 20/02/2018 por:**

---

**Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador**

---

**Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho  
Universidade Federal do Espírito Santo**

---

**Prof. Dr. Kingston Soares  
Instituto Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Vitória, fevereiro de 2018**

Minha esposa Edcarla,  
Meus pais, irmãos, sobrinha, familiares e amigos  
A todos com carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela possibilidade de existir e poder desfrutar destas experiências vividas com muita saúde.

À minha esposa e companheira de vida Edcarla.

À minha família, minha mãe Jovelina, meu pai Elias, meus irmãos Edgar, Elaine e Giovani, aos meus sobrinhos(as) Ellen e Enzo.

À professora Cynthia Torres Daher pelo grande incentivo.

Ao professor Paulo pela orientação, ao professor Eloi pelo apoio para que eu pudesse desenvolver minha pesquisa e a coordenação do grupo de pesquisa.

Aos colegas Kézia, Livia, Eloilson, Vinícius, Mayara, Fabrício e aos demais de outros laboratórios.

Ao PPGQUI, LabPetro e a UFES por oferecer e contribuir para minha formação de vida e acadêmica.

À PAM-URFJ pela ajuda neste trabalho.

À FAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram direta e indiretamente para esta pesquisa.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Fluxograma dos processos de tratamento de água de produção por membranas.....	19
<b>Figura 2.</b>	Micrografias de membranas de PVDF com os solventes a) TEP; b) NMP; c) DMF e d) DMAc.....	21
<b>Figura 3.</b>	Micrografias de membranas de PVDF com os solventes a) TEP; b) NMP; c) DMF e d) DMAc.....	23
<b>Figura 4.</b>	Fluxograma do processo de obtenção da lignina.....	24
<b>Figura 5.</b>	As três principais subunidades da lignina.....	24
<b>Figura 6.</b>	Possíveis fragmentações da lignina.....	25
<b>Figura 7.</b>	Novos sítios ativos da lignina.....	25
<b>Figura 8.</b>	Reações no grupo OH da lignina.....	26
<b>Figura 9.</b>	Materiais para o espalhamento das membranas faca (1), placa de vidro (2), nível de mão (3) e bacia de vidro (4).....	32
<b>Figura 10.</b>	Sistema de filtração por membranas copo 300 mL (1), garra (2), funil (3) e frasco de 1 L (4).....	32
<b>Figura 11.</b>	Primeira etapa da carboximetilação da lignina.....	35
<b>Figura 12.</b>	Segunda etapa da carboximetilação da lignina.....	36
<b>Figura 13.</b>	Espectros de infravermelho da lignina-lav.....	37
<b>Figura 14.</b>	Espectros de infravermelho da lignina-car.....	38
<b>Figura 15.</b>	Espectros de infravermelho da lignina-lav e da lignina-car.....	38
<b>Figura 16.</b>	Curvas termogravimétricas da lignina pura e carboximetilada na temperatura inicial de 25 °C até 800 °C.....	39
<b>Figura 17.</b>	Fotomicrografias das seções transversais das membranas A, B, C e E .....	40
<b>Figura 18.</b>	Fotomicrografias das seções superiores das membranas A, B, C e E .....	42
<b>Figura 19.</b>	Curva termogravimétrica das membranas A (PVDF puro), B (PVDF + 0,5% de lignina), D (PVDF + 1,5% de lignina), F (PVDF + 6,0% de lignina), H (PVDF + 12,0 % de lignina) e I (PVDF + 0,5% de lignina modificada) com temperatura inicial de 25° C até 800° C.....	43
<b>Figura 20.</b>	DTG das membranas A, B, C, D, F, H e I na temperatura inicial de 25 °C até 800 °C.....	39
<b>Figura 21.</b>	Curvas DSC das membranas A, B, C, D, F, H e I na temperatura inicial de 25 °C até 800 °C.....	45
<b>Figura 22.</b>	Fotomicrografia das seções transversais das membranas A, B, C, D, E, F, G, H e I.....	56
<b>Figura 23.</b>	Fotomicrografia das seções superiores das membranas A, B, C, D, E, F, G, H e I.....	59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Frações típicas do petróleo.....	17
<b>Tabela 2.</b>	Parâmetros químicos da água de produção.....	18
<b>Tabela 3.</b>	Desempenho das membranas com diferentes tipos de lignina.....	27
<b>Tabela 4.</b>	Condições para preparo das membranas.....	31
<b>Tabela 5.</b>	Atribuições de bandas de infravermelho.....	36
<b>Tabela 6.</b>	Valores estimados de $\Delta H_m$ , $T_m$ e %Xc.....	45
<b>Tabela 7.</b>	Resultados de permeação para água de produção e água do mar.....	46

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

DSC – Calorimetria exploratória diferencial  
TGA – Análise termogravimétrica  
DTA – Análise termogravimétrica diferencial  
CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente  
DQO – Demanda química de oxigênio  
DMAc – Dimetilacetamida  
ETFE – Etilenotetrafluoroetileno  
FEP – Etileno-propileno fluorado  
GLP – Gás liquefeito do petróleo  
FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
NF – Nanofiltração  
NMP – N-metil-2-pirrolidona  
OI – Osmose inversa  
PRO – Óxido de polifenileno  
PAN – Poliacrilonitrila  
PE – Polietileno  
PEG – Polietilenoglicol  
PES – Polietersulfona  
PPS – Polifenilssulfato  
PVDF – Polifluoreto de vinilideno  
PP – Polipropileno  
PFE – Politetrafluoroetileno  
PVA – Polivinil álcool  
PVP – Polivinilpirrolidona  
PSF – Polisulfona  
CTA – Triacetato de celulose  
TEP – Trietilfosfato  
UF – Ultrafiltração



## LISTA DE SÍMBOLOS

NaCl – Cloreto de sódio

cm – Centímetro

$\Delta T_m$  – Entalpia de fusão

g – Grama

%X<sub>c</sub> – Grau de cristalinidade

J – Joules

NaOH – Hidróxido de sódio

h – Hora

MPa – Megapascal

m – Metro

μg – Micrograma

mg – Miligrama

min – Minuto

ppm – Partes por milhão

% – Porcentagem

kg – Quilograma

T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão

V – Volume

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

## RESUMO

Foram preparadas e caracterizadas membranas com PVDF com lignina residual de eucalipto extraída do processo de produção de celulose no qual foi utilizada lavada e modificada por reação de carboximetilada. Fez-se uso de água do mar e água de produção de petróleo no teste de permeação. Desta forma preparou-se membranas a partir de blendas do polímero polifluoreto de vinilideno  $-(C_2H_2F_2)-$  (PVDF) e macromolécula de lignina  $-(C_6C_3)-$ , em diferentes percentuais de massa, com solvente 1-metil-2 pirrolidona ( $C_5H_9NO$ ) (NMP). O FTIR apresentou duas modificações importantes para a lignina modificada em  $3400$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , em sua TGA destaca-se mais eventos térmicos e sua solubilidade em água aumentou significativamente. As membranas foram caracterizadas pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Assinala que o aumento na porcentagem de lignina reduz o grau de cristalinidade, a entalpia de fusão e a espessura da membrana, ocorrendo aumento no fluxo de permeado e na porosidade das membranas. Demonstra também que, com base nos resultados obtidos do fluxo de permeado de  $52,08$  a  $72,67\text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  para água de produção e de  $263,93 \pm 1,02$  a  $1871 \pm 0,0,47\text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  para água do mar, as membranas A, B, C, D e I apresentam resistência maior à passagem de água de produção, situação que se deve ao fato de as membranas desenvolvidas apresentarem tamanho e quantidade de poros menores.

**Palavras-chave:** Membranas, poli (fluoreto de vinilideno), lignina.

## ABSTRACT

PVDF membranes with residual eucalyptus lignin extracted from the cellulose production process were prepared and characterized in which it was washed and modified by carboxymethylated reaction. Sea water and petroleum production water were used in the permeation test. In this way, membranes were prepared from polyvinylidene-polyvinylidene  $-(C_2H_2F_2)-$  (PVDF) and lignin macromolecule  $-(C_6C_3)-$  in different mass percentages with solvent 1-methyl-2-pyrrolidone ( $C_5H_9NO$ ) (NMP). The FTIR presented two important modifications for the modified lignin at 3400 and 1600  $cm^{-1}$ , in its TGA it stands out more thermal events and its solubility in water increased significantly. The membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The increase in the percentage of lignin reduces the degree of crystallinity, the enthalpy of fusion and the thickness of the membrane, increasing the permeate flux and the porosity of the membranes. It also shows that, based on the results obtained from the permeate flux from 52.08 to 72.67  $Lh^{-1}.m^{-2}$  for production water and from  $263.93 \pm 1.02$  to  $1871 \pm 0.047$   $Lh^{-1}.m^{-2}$  for seawater, the membranes A, B, C, D and I present greater resistance to the passage of production water, a situation that is due to the fact that the membranes developed have a smaller pore size and quantity.

**Keywords:** Membranes, Viniliden poly fluorine, Lignin.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
2.1    Objetivo geral .....	16
2.2    Objetivos específicos .....	16
<b>3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>17</b>
3.1    Tratamento da água produzida por membranas .....	17
3.2    Aplicações e modificações de membranas de PVDF .....	20
3.3    Modificações químicas em lignina e sua utilização em membranas ...	23
3.4    Técnicas de caracterização de membranas .....	27
3.5    Blendas poliméricas .....	28
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>29</b>
4.1    Materiais utilizados .....	29
4.2    Lignina lavada – lignina-lav .....	29
4.3    Lignina carboximetilada – lignina-car .....	29
4.4    Caracterização dos materiais .....	30
4.4.1    Análise de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR ....	30
4.4.2    Análise termogravimétrica - TGA .....	30
4.5    Preparo das membranas .....	30
4.5.1    Seleção dos materiais para preparo de membranas .....	30
4.5.2    Preparo das soluções poliméricas .....	31
4.5.3    Preparo das membranas planas .....	31
4.6    Caracterização das membranas .....	32
4.6.1    Microscopia eletrônica de varredura - MEV .....	32
4.6.2    Calorimetria exploratória diferencial - DSC .....	32
4.6.3    TGA e DTG .....	33
4.6.4    Permeabilidade hidráulica .....	33
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>35</b>
5.1    Preparo dos materiais para as membranas .....	35
5.1.1    Lavagem da lignina .....	35
5.1.2    Carboximetilação da lignina-lav .....	35
5.1.3    FTIR .....	36
5.1.4    Curva termogravimétrica .....	38
5.2    Caracterização das membranas .....	39
5.2.1    MEV .....	39
5.2.2    TGA e DTG .....	43
5.2.3    DSC .....	34

5.2.4 Permeabilidade hidráulica .....	46
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>47</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>48</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>49</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>54</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As indústrias petroleiras fazem uso de água do mar para injeção no poço, aumentando a vazão de petróleo. Este processo gera um resíduo que contém muitos contaminantes que devem ser descartados de forma correta para não causar danos ambientais. Diante disso, é importante buscar o tratamento adequado para diminuir ou eliminar o resíduo em que são medidos basicamente óleos e graxas [1].

Esse resíduo gerado pelo processo de exploração de petróleo (água marinha, do influxo do aquífero e de formação) é denominado “água de produção ou água de processo” e confunde-se às vezes com “água de formação” (água que já está presente junto com o volume de petróleo no poço). Esse resíduo possui alta concentração de sais, e sua redução é de extrema importância para diminuir custos da produção do petróleo. Os cloretos, que são os principais responsáveis pela formação destes sais, sofrem hidrólises com alguns metais (em específico o cálcio e o magnésio) e subsequentemente formam compostos ácidos, favorecendo a corrosão das tubulações metálicas, locais que se tornam propícios a rupturas [2].

Alguns métodos, como a filtração por membranas, o tratamento térmico, os filtros biológicos aerados, os hidrociclones, a flutuação de gás, a lagoa de evaporação, a adsorção, a troca iônica, a oxidação química, a eletrodialise inversa e a evaporação por degelo, são utilizados para tratamento de água de produção. Desses métodos, o de separação por membranas destaca-se pelo baixo custo e facilidade de manuseio. Além disso, progressos devem ser alcançados para reduzir a contaminação, geração de resíduos, custos no pré-tratamento, incrustações e retrolavagens [3].

A consciência ambiental, o rigor de órgãos ambientais, as inovações para separar água de óleo das águas residuais industriais, águas oceânicas poluídas e derramamento de óleo, especialmente na presença de surfactantes, levam ao desenvolvimento de membranas capazes de separar águas residuais do petróleo e os seus sais. Existem membranas poliméricas termoplásticas, entre as quais a de poli (fluoreto de vinilideno) - PVDF que tem sido utilizada graças às suas excelentes propriedades para produzir membranas com propriedades anti-incrustantes,

resistência química, alta resistência mecânica, alto fluxo, alta eficiência de separação e estabilidade durante o tratamento de águas residuais oleosas [4].

Avanços em tratamento de água através de processos de separação por membranas têm sido obtidos, melhorando suas propriedades e desempenhos e diminuindo o consumo energético. Devido à simplicidade e ao baixo custo, a tecnologia de osmose inversa continuará a desempenhar um papel crucial na dessalinização da água no futuro. Descobertas de novas membranas resistentes às incrustações e quimicamente estáveis têm sido alternativas para reduzir a energia e o custo do processo. Assim, é necessário verificar resultados com o uso de água de alimentação real, já que a maioria dos trabalhos é feita com a utilização de NaCl em concentrações mais baixas que as habituais [5].

As membranas poliméricas (blendas) podem ser construídas a partir de um polímero puro ou de misturas de polímeros, denominadas blendas, para melhorar propriedades – ou físicas, ou químicas, ou mecânicas. Um polímero puro não poderia ser capaz de obter tais propriedades. Dessa maneira, a lignina surge como um material promissor na utilização de blendas por causa da capacidade de alterações em sua estrutura, tornando-a compatível com outros polímeros e, assim, possibilitando a criação de novos materiais para fins específicos [6], que podem ter a função de aumentar a porosidade, a permeabilidade, a tortuosidade, a espessura ou a pressão capilar [7].

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Preparar e caracterizar membranas formadas a partir da blenda de PVDF/lignina carboximetilada e realizar testes de permeação utilizando a água de formação de petróleo.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Modificar a lignina pelo processo de carboximetilação e caracterizá-los com FTIR;
- Adicionar diferentes porcentagens de lignina pura ao PVDF;
- Caracterizar membranas através de análises de MEV, DSC, TGA e FTIR;
- Aplicar as membranas na água de produção de petróleo e água do mar.



### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 Tratamento de água produzida por membranas

O petróleo é composto basicamente por milhares de compostos químicos orgânicos. Extraídos, esses compostos são separados por frações, com o intuito de garantir o devido destino para as refinarias. Essas frações podem ser classificadas de acordo com sua composição aproximada de carbonos que são relacionados com o ponto de ebulição, conforme demonstrado na **Tabela 1** [8].

**Tabela 1-** Frações típicas do petróleo

<i><b>Fração</b></i>	<i><b>Temperatura de ebulição (°C)</b></i>	<i><b>Composição aproximada</b></i>
GLP	Até 40	C1-C4
Gasolina	40 – 175	C5-C10
Querosene	175 – 235	C11-C12
Gasóleo leve	235 – 305	C13-C17
Gasóleo pesado	305 – 400	C18-C25
Lubrificantes	400 – 510	C26-C38
Resíduo	Acima de 500	Acima de C38

**Fonte** – MODIFICADA [8].

As indústrias petroleiras fazem uso de água do mar para injeção no poço com o propósito de aumentar a vazão de petróleo, processo que gera um resíduo que contém muitos contaminantes e cujo descarte deve diminuir ao máximo os danos ambientais. Nesse resíduo há basicamente óleos e graxas e por isso é importante buscar o tratamento adequado para diminuir ou eliminar tais danos [9].

As espécies químicas encontradas solúveis a esta água podem variar de acordo com a formação geológica local e dos constituintes do petróleo, podendo ser encontrados diversos tipos de íons, cátions, materiais orgânicos e inorgânicos, demulsificantes, inibidores de corrosão e bactérias; na **Tabela 2** constam algumas espécies químicas na água de produção de campos petrolíferos de produção offshore em Gana [10].

**Tabela 2-** Parâmetros químicos de água de produção

<i>Íons</i> (mg.L <sup>-1</sup> )	<i>Valores</i>	<i>Íons</i> (ug.L <sup>-1</sup> )	<i>Valores</i>
F <sup>-1</sup>	1,33 – 10,1	Pb <sup>+2</sup>	1,09 – 37
Cl <sup>-1</sup>	9.637- 44.110	Zn <sup>+2</sup>	3,3 – 66
PO <sub>3</sub> <sup>-4</sup>	0,09 – 4,81	As <sup>+5</sup>	4 – 11
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	15,84 – 32,90	Ni <sup>+3</sup>	10 – 545
NO <sup>-3</sup>	5,24 – 48,30	V <sup>+5</sup>	20 – 124
HCO <sup>-3</sup>	177 – 951	Sc <sup>+3</sup>	37 – 151
Na <sup>+1</sup>	7.400 – 18.130	Al <sup>+3</sup>	40 – 674
Ca <sup>+2</sup>	157- 4.672	Cu <sup>+2</sup>	56 – 82
Mg <sup>+2</sup>	59 – 1.850		
K <sup>+1</sup>	197 – 500		
Fe <sup>+3</sup>	9 – 143		
Br <sup>-1</sup>	56 – 1.065		
Sr <sup>+2</sup>	18 – 1.101		
Ba <sup>+2</sup>	29 – 55		
Mn <sup>+2</sup>	0,13 – 41		

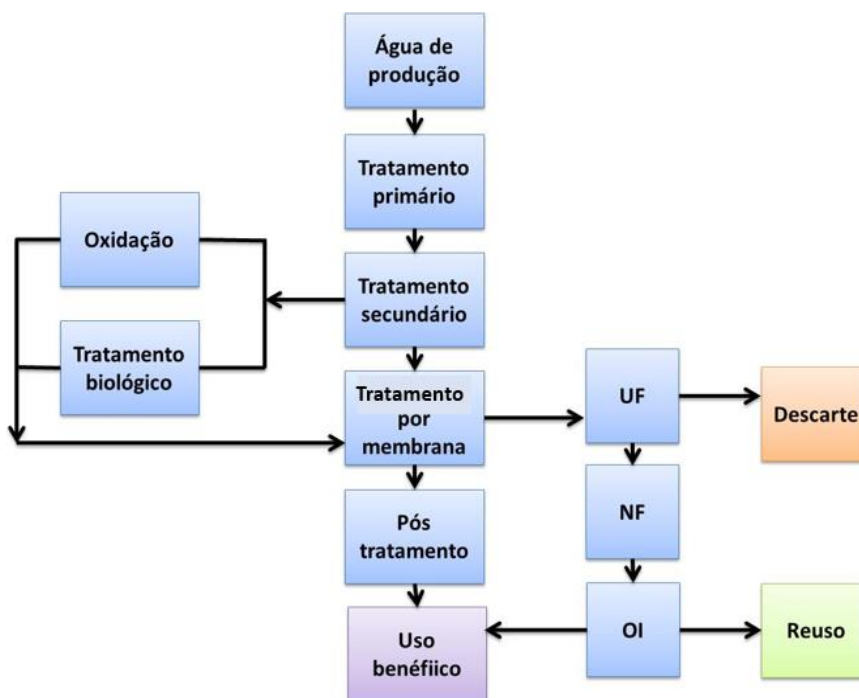
**Fonte** – MODIFICADA [10].

A espécie química com maior concentração neste resíduo é o íon cloreto, com concentração de até 44.110 mg.L<sup>-1</sup>, mas pesquisas mostram que a quantidade pode alcançar valores de até 190.000 mg.L<sup>-1</sup> [11], valor este bem maior que a média encontrada para a salinidade do mar de 35.000 mg.L<sup>-1</sup> [52]. Fazendo uma comparação com a concentração de cloretos para o consumo humano, o limite é de 250 mg.L<sup>-1</sup>, irrigação 700 mg.L<sup>-1</sup>, recreação 400 mg.L<sup>-1</sup> [12].

O processo de separação por membranas abrange um vasto campo de aplicações: na indústria alimentícia, na farmacêutica, na saúde, na biomedicina, etc. Os polímeros termoplásticos são utilizados na preparação de membranas, e os mais comuns são os seguintes: acetato de celulose, poli(sulfona), poli(éter sulfona), poli(acrilonitrila), poli(éter imida), poli(carbonato), poli(álcool vinílico) e poli(uretana). Os polímeros termoplásticos podem ser caracterizados por membranas porosas, densas e compostas. Em relação ao filtrado e gradientes de pressão, são classificados como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, diálise, eletrodialise, permeação de gases e pervaporação [13].

Devido aos diferentes compostos presentes na água de produção, é comum a utilização de tratamentos primários (tratamento térmico, os filtros biológicos aerados,

os hidrociclones, a flutuação de gás) e secundários (oxidação ou tratamento biológico) antes do tratamento por membranas, (ultrafiltração - UF, nanofiltração - NF ou osmose inversa - OI), para então ser definido o devido descarte ou seu reuso, conforme **Figura 1** [14].



**Figura 1** – Fluxograma dos processos de tratamento de água de produção por membranas (MODIFICADA [14]).

Salahi e colaboradores [15] (2015), realizaram um estudo com o uso de membranas para aplicação em água de produção com 17% ( $\text{m.m}^{-1}$ ) de polietersulfona (PES) com adição de 2,5% ( $\text{m.m}^{-1}$ ) de polivinilpirrolidona (PVP) para preparo de membrana de fibra oca. Os resultados mostraram que tal membrana obtém rejeição de 96,3% de carbono orgânico total, 83,1% de demanda química de oxigênio, 99,3% de turvação e teor de óleo e graxa e 99,7% com fluxo de permeação de  $84,1 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  e resistência à incrustação de 63,0%.

Em outro estudo, com estrutura mais estatística, realizado por Zhao e colaboradores [16] (2014), foi feito um pré-tratamento da água produzida, e, posteriormente, foi utilizado um processo de osmose inversa, obtendo condições ótimas em pH 7,36 com redução de 85,81% de dureza, 66,64% de demanda química de oxigênio e 93,80% de turbidez. Em comparação com o processo sem pré-tratamento, houve declínio do fluxo de 80% em menos de 100 horas de operação, mostrando que o pré-tratamento é imprescindível.

Durante quatro anos em uma demonstração em grande escala com capacidade de tratamento superior a  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , Wang e colaboradores [17] (2011), usaram tratamento biológico com combinação de ultrafiltração e osmose inversa. Este sistema apresentou uma remoção de 34% de carbono orgânico total e DQO entre 0-60% dependendo das massas moleculares. O primeiro módulo de três membranas de osmose inversa apresentou maior queda de pressão do que o segundo e terceiro por causa das incrustações orgânicas. Depois de 30 limpezas químicas, uma por mês, a membrana de osmose inversa mostrou rejeição de mais de 97% de sais, com recuperação de água de 80%.

As incrustações podem ser causadas não só pela hidrofiliicidade/hidrofobicidade, mas também pela carga e força iônica das membranas, rugosidade da superfície, tamanho do poro, distribuição, porosidade, tortuosidade, espessura, propriedades dos efluentes e dos solutos, o modo de fluxo, a configuração do módulo da membrana e a limpeza [18].

Descobertas de novas membranas resistentes às incrustações e quimicamente estáveis têm sido alternativas para reduzir a energia e o custo do processo. Estudos têm focado na melhoria de permeabilidade da água e da retenção de sais nas membranas. Por isso, é necessária a verificação de resultados utilizando-se água de alimentação real, na medida em que a maioria dos trabalhos é feita com o uso de NaCl em concentrações mais baixas que as habituais [19].

### **3.2 Aplicações e modificações de membranas de PVDF**

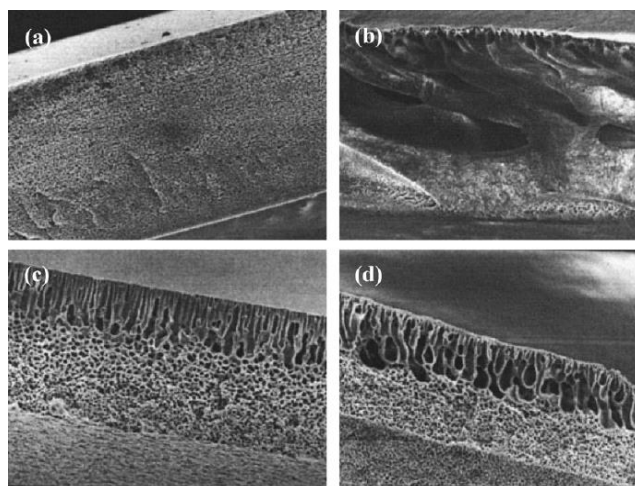
Existem numerosas membranas poliméricas termoplásticas, entre as quais a de PVDF, que tem sido utilizada devido às suas excelentes propriedades para produzir membranas com propriedades anti-incrustantes, resistência química, alta resistência mecânica, alto fluxo, alta eficiência de separação e estabilidade durante o tratamento de águas residuais oleosas [20].

O PVDF é um polímero termoplástico, semicristalino e com monômero –  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ . Tal polímero mostra excelente estabilidade térmica e ótimo processamento em membranas de folha plana e membranas tubulares ocas e tem como solventes utilizados a N, N-dimetilacetamida (DMAc), a dimetilformamida (DMF) e a N-metil-2-

pirrolidona (NMP). Ele pode ser aplicado em membranas de microfiltração, nanofiltração, membranas de biorreator, separação de gases, remoção de poluentes da água (como exemplo, boro, compostos orgânicos voláteis e amônia), recuperação de biocombustíveis, separador de lítio de bateria e retenção de sais. O PVDF pode ser desenvolvido com adição de outros polímeros como o polivinil álcool (PVA), polivinil pirrolidona (PVP), polietileno glicol (PEG), poliacrilonitrila (PAN) e com adição de nanopartículas inorgânicas, como a  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e  $\text{ZnO}$ , nanotubos de carbono e óxido de grafeno [21].

A escolha do polímero depende da hidrofiliicidade que está relacionada com sua tensão superficial. Quando comparado a alguns polímeros, o PVDF tem hidrofiliicidade intermediária de acordo com sequência de ordem decrescente: poliacrilonitrila (PAN) > polisulfona (PS) > óxido de polifenileno (PRO) > polietileno (PE) > polipropileno (PP) > poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) > poli(fluoreto etileno) (PFE) > politetrafluoroetileno (PTFE) > etileno-propileno fluorado (FEP) > etilenotetrafluoroetileno (ETFE) [22].

A morfologia do PVDF pode estar relacionada com os solventes bons e ruins utilizados na preparação das membranas, resultando em membranas densas e porosas respectivamente, influenciadas pelas suas proporções, quanto mais solvente ruim maior a porosidade, conforme **Figura 2**, em que foram feitas membranas de PVDF utilizando-se como solventes o trietilfosfato (TEP), NMP, DMF e DMAc com espessuras de corte de 0,10 mm e ampliação 200 $\mu\text{m}$  [23].



**Figura 2** – Micrografias de membranas de PVDF com os seguintes solventes: a) TEP; b) NMP; c) DMF e d) DMAc (MODIFICADA [23]).

Morihana e Mierzwa [24] (2014) utilizaram blendas de PVDF/PVP – (PVP - polivinilpirolidona) e PVDF/PVP/nanopartículas de argila em membranas planas sintetizadas pelo processo de inversão de fases, com 1-metil-2-pirolidona como solvente e água como não solvente. Os resultados mostraram que a adição de 4% de nanopartículas de argila na membrana compósita resultou em alta da permeabilidade em água ultrapura  $0,9130 \text{ m}^3.\text{m}^2.\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$ , menor resistência hidráulica  $3,27 \times 10^{-12} \text{ m}^{-1}$ , menor ângulo de contato  $87,1^\circ$  e maior porosidade superficial 0,95%. Além disso, a porosidade da superfície da membrana aumentou com o aumento das nanopartículas de argila.

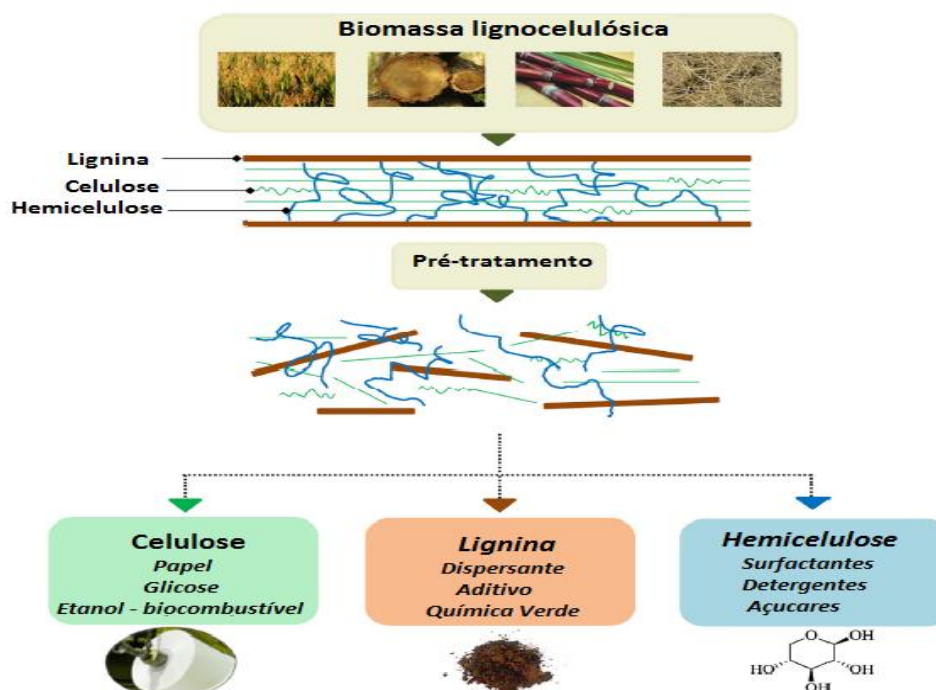
Em outro estudo com PVDF, realizado por Moslehyani e colaboradores [25] (2015), nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT) foram utilizados para o tratamento de água residual de refinarias de petróleo. Essa água foi submetida a uma reação catalítica com luz ultravioleta em combinação com 200 ppm de  $\text{TiO}_2$ . Mais de 90% da matéria orgânica foi decomposta numa reação de 6 horas sobre a radiação. Após a filtração deste resíduo, apresentou remoção de 99% de poluentes. Curiosamente, o fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  foi recuperado por processo de filtração com a mesma membrana de PVDF/MWCNT com eficiência de 99%. Dessa forma, a mesma membrana teve duas finalidades.

No trabalho de Hou e colaboradores [26] (2013), o PVDF foi capaz de remover ânions, como o boro na dessalinização da água do mar, com tamanho médio de poro de  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ , ângulo de contato  $82,6 \pm 0,7^\circ$  e o fluxo máximo de permeado de  $47,6 \text{ kg}.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . O permeado boro foi mantido abaixo de  $20 \text{ }\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$ , e a rejeição de sal foi superior a 99,9%. Os depósitos se formaram e o fluxo de permeado diminuiu rapidamente, o ácido poliacrílico (um anti-incrustante) foi dosado em  $10 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$  e a estabilidade da membrana permaneceu contínua por 300 horas, indicando como eficiente para a remoção de boro e dessalinização da água do mar.

Membranas de PVDF com baixo teor de polímero são altamente porosas e têm capacidade de dessalinização de 30.000 a 100.000 ppm, e a variação alcança fluxo entre 2 a  $12 \text{ L}.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Dependendo da estrutura dos poros, tais membranas podem apresentar eficiência de 99,0% de rejeição de sal [27].

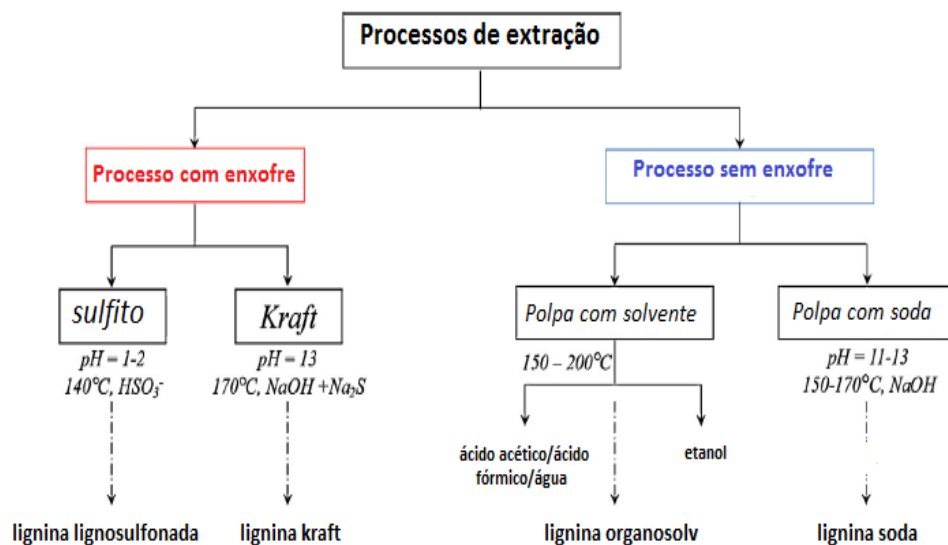
### 3.3 Modificações químicas em lignina e sua utilização em membranas

A madeira pode ser agrupada basicamente em dois grupos: “moles” (*softwoods*) coníferas (formato de cone) pertencentes ao grupo das gimnospermas, apresentando características distintivas, com a folhagem na forma de agulha e a ausência de frutos (sementes descobertas), e “duras” (*hardwoods*) folhosas pertencentes ao grupo das angiospermas dicotiledôneas, caracterizadas por distintivas folhas largas e sementes encerradas em frutos, com composição química da parede celular vegetal constituída de celulose, hemicelulose e lignina, materiais que possuem vasta aplicação, conforme **Figura 3** [28].



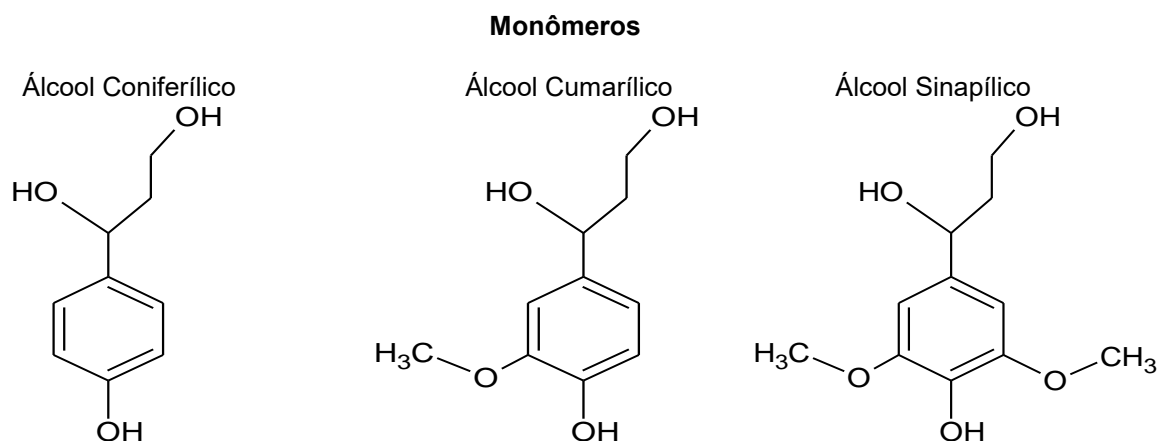
**Figura 3** – Divisão da biomassa lignocelulósica (MODIFICADA [29]).

A lignina é uma macromolécula de subunidades  $C_9$  que surge como promissora para alguns campos de aplicação. O termo é derivado do latim *lignum* que significa madeira. Sua extração pode surgir a partir da produção de papel e etanol, por exemplo. Menos de 2% de sua produção são utilizados em processos de pirolises para obtenção de biocombustíveis e demais produtos químicos de maior valor agregado, e cerca de 98% são utilizados como recurso energético para produção da celulose. São quatro os processos mais comuns de obtenção: sulfito, kraft, polpa com solvente e polpa com soda, conforme demonstra a **Figura 4** [29].



**Figura 4** – Fluxograma dos processos de obtenção da lignina (MODIFICADA [29]).

Essa biomassa pode ser composta de 35-83% de celulose, 0-30% de hemicelulose e 1-43% de lignina influenciada pelo meio ambiente (adubação, clima, irrigação, etc.). São produzidas anualmente cerca de 70 milhões de toneladas. Sua estrutura, proposta em 1977 por Adler, é caracterizada por um polímero amorfo, derivado de unidades de fenilpropanóides, que contém subunidades de alcoóis coniferílico, cumarílico e sinápilico, e os carbonos alifáticos, de acordo com o que traz a **Figura 5** [29].

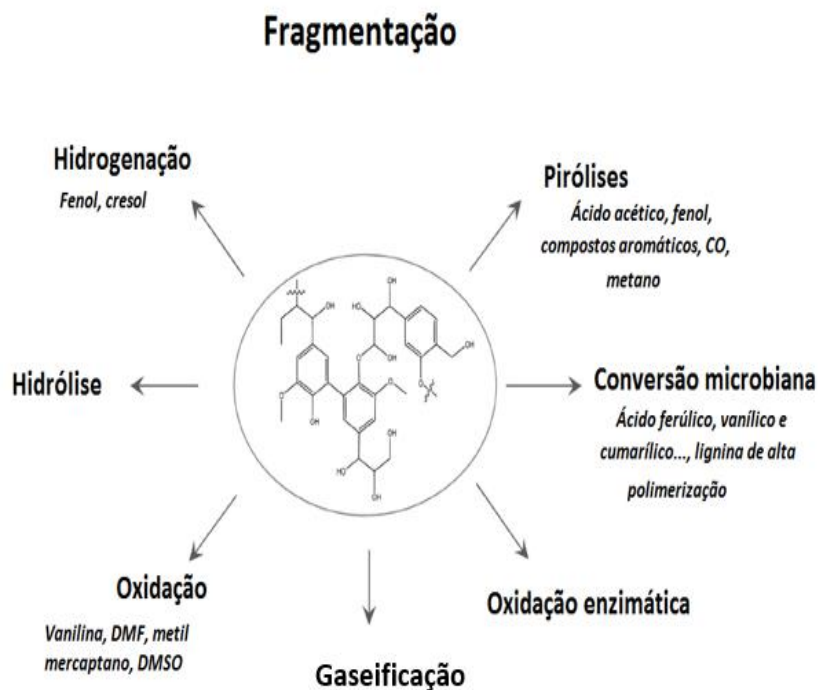


**Figura 5** - As três principais subunidades da lignina.

Modificações na lignina podem ser feitas através da sua fragmentação, utilizando-se como precursores enzima, fenol, cresol, ácido acético (**Figura 6**). É possível agregá-la a novos grupos ativos, inserindo-lhe Br, Cl, NO<sub>2</sub>, conforme **Figura 7**, e ainda reagir a espécies químicas nos vários grupos –OH presentes na



macromolécula com reações de eterificação, esterificação entre outros, conforme descrição na **Figura 8** [29].

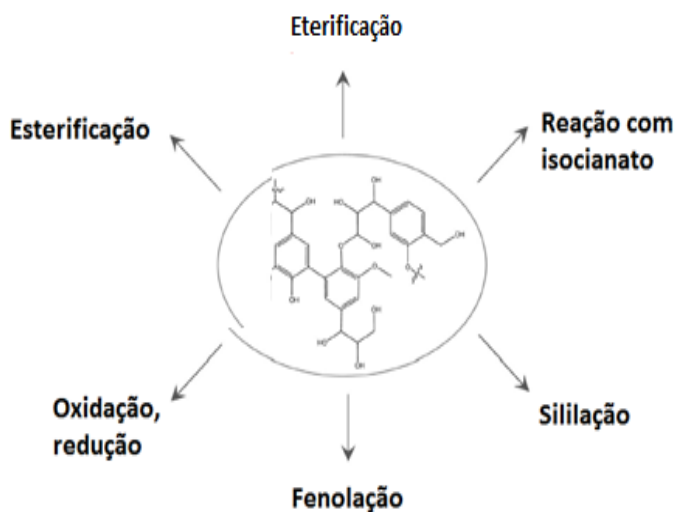


**Figura 6** – Possíveis fragmentações da lignina (MODIFICADA [29]).



**Figura 7** – Novos sítios ativos da lignina (MODIFICADA [29]).

### Funcionalização com grupos hidroxil



**Figura 8** – Reações no grupo OH da lignina (MODIFICADA [29]).

A aplicação de lignina para produzir novos materiais pode ser encontrada nas seguintes áreas: adsorventes [30,31], antioxidantes [32], produção de biocombustíveis [33,34], aplicação como fibra de carbono [35,36], pirólises da lignina [37,38], produção de materiais plásticos [39,40] e retardante de chama [41].

No trabalho realizado por Nevárez e colaboradores [6] (2011), foram produzidas membranas com lignina de três processos diferentes: kraft (KL), organosolv (OL) e hidrolítico (HL), foi utilizado para tratamento de água, modificada por reação de esterificação (P), para aumentar a compatibilidade com triacetato de celulose (CTA). Os testes foram feitos em águas subterrâneas de Chihuahua (México) contendo altas concentrações de fluoreto, arsênio, cálcio, sódio e magnésio, verificando-se rejeição de 15-35% para aniões presentes, 12-42% e 27-54% de cátions monovalentes e divalentes, respectivamente, como demonstrado na **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Desempenho das membranas com diferentes tipos de lignina

<i>Membrana</i>	<i>Rejeição As<sup>+2</sup>(%)</i>	<i>Rejeição F<sup>-1</sup> (%)</i>	<i>Rejeição Ca<sup>+2</sup>(%)</i>	<i>Rejeição Mg<sup>+2</sup>(%)</i>	<i>Rejeição Na<sup>+1</sup>(%)</i>
MKL	17,80	14,29	36,11	31,82	12,0
MPKL	15,06	30,91	46,76	54,55	23,6
MOL	17,13	5,74	33,33	27,27	26,6
MPOL	22,80	32,86	41,67	40,91	35,0
MHL	26,32	30,71	51,85	45,45	40,0
MPHL	19,77	35,71	52,78	43,18	42,4
CTA	25,40	27,14	37,96	31,82	44,66

**Fonte** – MODIFICADA [6].

No trabalho realizado por Vilakati e colaboradores [7] (2014), foi utilizado a lignina (Lig) para a fabricação de membranas. A adição de lignina teve como função aumentar a porosidade da estrutura, permeabilidade, tortuosidade, espessura e pressão capilar, utilizando poliéster de diferentes empresas denominadas (A), (TH) e (HS) e polifenilenossulfureto (PPS), respectivamente, e o polímero polisulfona (PSF). Os testes foram feitos na tentativa de reter NaCl da solução preparada em laboratório, e as membranas de A\_0,5% (m.m<sup>-1</sup>)\_Lig\_PSF, TH\_0,5% (m.m<sup>-1</sup>)\_Lig\_PSF e HS\_0,5% (m.m<sup>-1</sup>)\_Lig\_PSF apresentaram 93,5, 91,9 e 77,0% de rejeição de NaCl, respectivamente.

### 3.4 Técnicas de caracterização de membranas

A caracterização da membrana vai depender da sua aplicação, pois ela pode apresentar diferenças morfológicas e funcionalidades. Conforme técnica empregada, a caracterização é sempre de suma importância, desta forma, pode ser determinado o tipo de aplicação em que ela pode ser utilizada. Nas membranas porosas interessa-se parâmetros como tamanho de poro, distribuição de tamanho de poros, espessura efetiva de pele, porosidade superficial, curva de retenção e fluxo de permeado. Nas membranas densas parâmetros como temperatura de transição vítrea ( $t_g$ ), temperatura de fusão ( $t_m$ ), cristalinidade, solubilidade, difusão e permeabilidade são importantes. Já nas membranas compostas, porosidade, distribuição de tamanho de poros, permeabilidade, espessura de pele e profundidade de intrusão do polímero que compõe a pele para dentro dos poros no suporte. As técnicas utilizadas para elucidação de alguns dos parâmetros citados

são: microscopia eletrônica de varredura, porosidade pelo método de intrusão de Hg, adsorção, dessorção de gás, ponto de bolha, rejeição de solutos polidispersos, análise termogravimétricas, análise exploratória diferencial [13].

### **3.5 Blendas poliméricas**

O material polimérico trouxe uma maior qualidade de vida para sociedade, devido diversas características físico-químicas de seus materiais. As blendas poliméricas possuem uma abordagem simples e econômica de modificação de suas propriedades sem necessitar de ajustes operacionais do reator de polimerização possibilitando assim melhorar determinadas propriedades dos componentes isolados, tais como resistência mecânica, processabilidade e estabilidade dimensional, podendo reduzir o custo final. Devido sua ampla gama de utilização, estes materiais são encontrados em quase todas as áreas da atividade humana, principalmente na indústria automobilística, de embalagens, de revestimentos e de vestuário [53].

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 Materiais utilizados**

Neste trabalho foi utilizada lignina extraída pelo método kraft, subproduto do processo de produção de celulose. Os trabalhos foram conduzidos com poli (fluoreto de vinilideno)  $(C_2H_2F_2)_n$  (PVDF) comercial de massa molar média  $275.000 \text{ g.mol}^{-1}$  obtidos da Sigma-Adrich/Chemistry. O solvente utilizado foi 1-metil-2 pirrolidona  $(C_5H_9NO)$  (NMP) da Dinâmica® Química Contemporânea Ltda. O material para corte da membrana foi um tubo inox de 19 mm de diâmetro por 30 cm de comprimento, uma placa de vidro para espalhar a solução de 22 cm largura, 30 cm de comprimento e 4 mm de espessura, fio de cobre de espessura 0,2 mm e um vasilhame de vidro para mergulhar a placa de vidro.

### **4.2 Lignina lavada – lignina-lav**

A lignina foi lavada com água destilada, por 30 min a  $80^\circ \text{C}$  para remover resíduos de gordura e açúcares; em seguida, filtrada simples a vácuo e seca em estufa a  $105^\circ \text{C}$  até peso constante [42].

### **4.3 Lignina carboximetilada – lignina-car**

Foi utilizado 10,0 g de lignina lavada foram suspensos em 270 mL de etanol (72%) com agitação contínua utilizando-se um agitador magnético e, então, 27 mL de uma solução aquosa de 30% (m.v<sup>-1</sup>) de NaOH adicionados gota a gota. Esse processo foi feito em temperatura ambiente por trinta minutos. Em seguida, a agitação permaneceu por mais 90 min, e, então, houve a adição de 12,0 g de ácido monocloroacético de forma gradual ao longo de trinta minutos. Depois, agitou-se a mistura por 210 minutos a  $55^\circ \text{C}$  e, então, a solução foi filtrada. Suspendeu-se o resíduo obtido em 670mL de etanol aquoso (95% v.v<sup>-1</sup>). Essa suspensão foi neutralizada com ácido acético e subsequentemente filtrada. O produto obtido foi lavado várias vezes com etanol para remover as impurezas, e, em seguida, secou-se a  $60^\circ \text{C}$ , numa estufa até um peso constante, então denominado lignina-car [42].

## 4.4 Caracterização dos materiais

### 4.4.1 Análise de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Foram realizadas análise de infravermelho com transformada de Fourier em um espectrômetro 400, técnica de refletância total atenuada (ATR), 16 scans, varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ . A técnica se baseia no fenômeno de absorção de energia infravermelha, que proporciona maior agitação cinética dos átomos nas moléculas, aumentando as vibrações e distorções de estiramento e alongamento das ligações químicas. Essa variação nas ligações é específica para cada grupo funcional e pode ser quantizada.

### 4.4.1 Análise termogravimétrica – TGA

Foram realizadas análises de TGA nas membranas, em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de 283°  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ , em atmosfera de argônio, com intervalo de temperatura entre 25 a 800° C, em um cadinho de platina e massa em torno de 4,0 g. A partir dos dados de perda de massa das amostras, avaliamos a influência da adição da macromolécula na estabilidade térmica da membrana.

## 4.5 Preparo das membranas

### 4.5.1 Seleção dos materiais para preparo das membranas

As porcentagens correspondentes de lignina, lignina carboximetilada e PVDF utilizadas para a preparação das membranas podem ser vistas na **Tabela 4**. Essas quantidades de material foram misturadas com o NMP por 24 horas sob agitação a 50° C até que a solução se tornasse homogênea [43] e com total de massa de 42,4 g. A escolha do solvente NMP se deu ao fato de ele ser um bom solvente para o polímero e a macromolécula de lignina.

**Tabela 4.** Condições para preparo das membranas

Membranas	PVDF (%(m.m <sup>-1</sup> ) – (massa em gramas))	Lignina na blenda (%(m.m <sup>-1</sup> ) – (massa em gramas))	NMP (%(m.m <sup>-1</sup> ) – (massa em gramas))
A	17,5 – 7,42	0 - 0	82,5 – 34,98
B	17 – 7,19	0,5 – 0,21	82,5 – 34,98
C	16,5 – 6,98	1 – 0,42	82,5 – 34,98
D	16 – 6,78	1,5 – 0,63	82,5 – 34,98
E	14,5 – 6,15	3 – 1,27	82,5 – 34,98
F	11,5 – 4,87	6 – 2,53	82,5 – 34,98
G	9,5 – 4,03	8 – 3,39	82,5 – 34,98
H	5,5 – 2,33	12 – 5,09	82,5 – 34,98
I	17,0 – 7,21	0,5* – 0,21	82,5 – 34,98

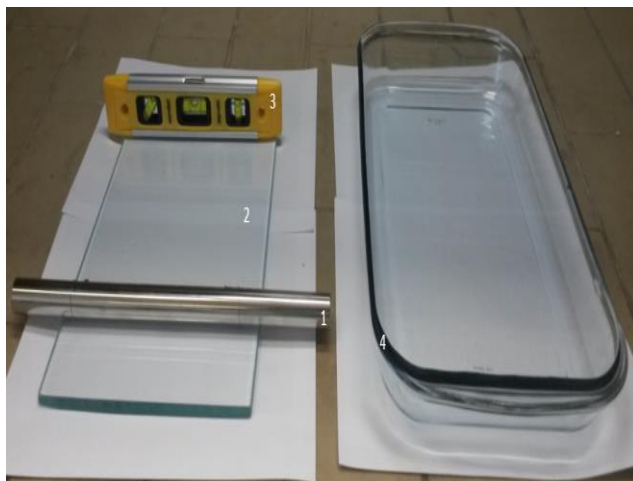
(\*)= Porcentagem de lignina carboximetilada

#### 4.5.2 Preparo das soluções poliméricas

As soluções foram preparadas em becker de vidro fechado com folha de alumínio e filme de PVC. A massa da solução foi medida em uma balança digital com duas casas decimais de precisão. Em seguida, o becker foi submetido à agitação magnética e aquecido para favorecer a solubilização total, em torno de 24 horas. Em seguida, foi posto em repouso para eliminação de bolhas de ar. A duração total do tempo de preparo ficou em torno de 48 horas.

#### 4.5.3 Preparo das membranas planas

As membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases em banho de um não solvente/banho de coagulação/banho de precipitação. A espessura das membranas foi limitada por um fio de cobre 0,20 mm de diâmetro que envolvia o tubo de inox. A solução foi vertida numa placa de vidro, nivelado com nível de mão e espalhada com o tubo de inox, mergulhando-se a membrana em água destilada dentro do vasilhame de vidro a aproximadamente 25 °C. A solução foi vertida numa placa de vidro (2) nivelado com nível de mão (3) e espalhada com uma “faca” (1), mergulhando-se a membrana em água destilada em uma bacia de vidro (4), conforme descrição na **Figura 9**; a água foi trocada três vezes a cada 30 min, e após ficou mergulhada por mais 24 horas e, em seguida, foi secada no ambiente por 24 horas [43].



**Figura 9** – Materiais para o espalhamento das membranas faca (1), placa de vidro (2), nível de mão (3) e bacia de vidro (4).

## 4.6 Caracterização das membranas

### 4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As morfologias da camada superficial e da seção transversal das membranas foram analisadas através de MEV, utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu, modelo Superscan SS-550. As amostras foram colocadas num suporte de latão e fixadas por fita adesiva de dupla face para posterior metalização com ouro, cuja deposição foi realizada por evaporação com diferença de potencial. A voltagem do feixe foi mantida entre 10 e 20 kV para mínimo efeito de carregamento da amostra. A imersão das amostras em  $N_2$  é necessário para que as membranas sejam enrijecidas e não sofram deformações durante a fratura. Essas análises foram feitas para avaliar a dispersão da lignina na matriz da membrana.

### 4.6.2 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

As análises de DSC das membranas foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-50, com taxa de aquecimento e resfriamento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , em atmosfera de nitrogênio a uma vazão de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , capsula de alumínio parcialmente fechada com massa em torno de 4,0 gramas. Com essa análise, estimamos a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), temperatura de fusão ( $T_m$  – fusão cristalina que ocorre no estado cristalino de um polímero semicristalino) e o grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ) das amostras.



O grau de cristalinidade foi calculado através do método total de entalpia de acordo com a **Equação 1** abaixo, em que %Xc é o grau de cristalinidade,  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão e  $\Delta H_m^+$  é a entalpia de fusão para o PVDF 100% cristalino. O valor de  $\Delta H_m^+$  e a entalpia de fusão para o PVDF 100% cristalino é 104,6 J.g<sup>-1</sup>, como reportado na literatura [44].

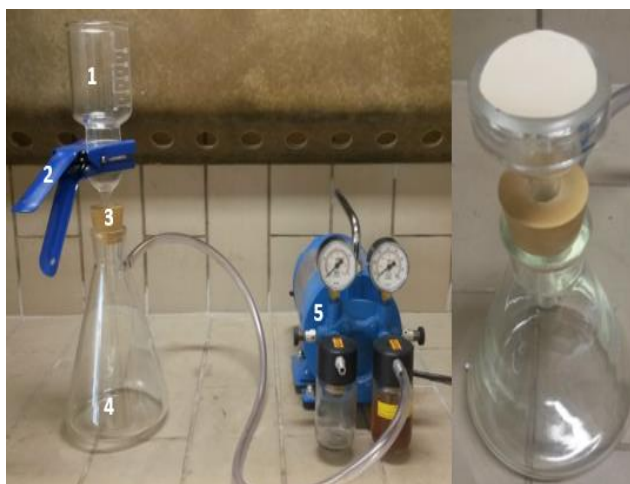
$$\%Xc = \Delta H_m \cdot (((1 - \emptyset) \cdot (\Delta H_m^+))^{-1}) \cdot 100$$

#### 4.6.3 TGA e DTG

Foram realizadas análises de TGA e, em seguida, fez-se a 1ª derivada da curva de TGA (DTG), nas membranas, em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, em atmosfera de argônio a uma vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>, com intervalo de temperatura entre 25 a 800 °C, em um cadinho de platina e massa em torno de 4,0 g. Com os dados de perda de massa das amostras, avaliamos a influência da adição da macromolécula na estabilidade térmica da membrana.

#### 4.6.4 Permeabilidade Hidráulica

O sistema de filtração foi montado com uma bomba vácuo de 760 mmHg (5), copo de 300 mL (1), garra (2), funil com junta esmerilhada para vácuo (3) e frasco de filtração 1 L com junta esmerilhada (4), conforme **Figura 10**.



**Figura 10** – Sistema de filtração por membranas com copo de 300 mL (1), garra (2), funil (3) e frasco de 1 L (4)

Foi feito um corte na membrana com área de filtração de 9,6 cm<sup>2</sup>. Os resultados do fluxo de permeação permitiram avaliar a influência da lignina na membrana num sistema real de aplicação.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Preparo dos materiais para as membranas

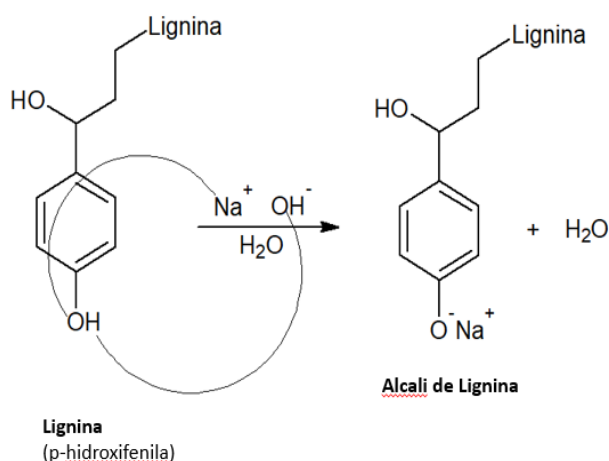
#### 5.1.1 Lavagem da lignina

Após a lavagem, a perda de massa em relação à lignina pura foi de aproximadamente 13%, e espécies químicas solúveis a água são retiradas com tal lavagem.

#### 5.1.2 Carboximetilação da lignina-lav

A primeira característica qualitativamente que evidencia o sucesso na modificação da lignina do processo kraft é a alta solubilidade em água da lignina-Car, algo que não era evidenciado na lignina-vav.

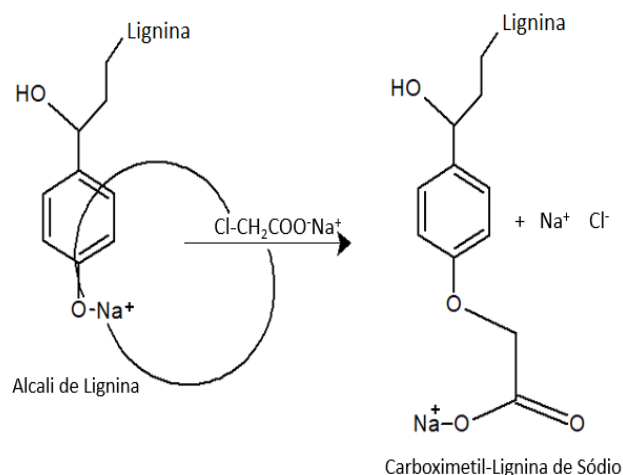
O processo de carboximetilação ocorre em duas etapas: a primeira, conforme a **Figura 11**, ocorre com a lignina (representada pela p-hidroxifenila) diluída em etanol. Quando se adiciona o hidróxido de sódio (NaOH), com a presença de íons hidróxido em solução, há a retirada de hidrogênio dos grupos fenólicos da lignina por reação ácido base, e, assim, o íon sódio será atraído ao lugar dos íons de hidrogênio, formando-se então a alcali de lignina e água.



**Figura 11** – Primeira etapa da carboximetilação da lignina.

A alcali de Lignina é misturada ao monocloroacetato de sódio e seu o carbono alpha carboxílico (carbono ligado ao grupo COOH) é atacado pelo oxigênio da

lignina, que passa a liberar o cloro em solução por reação SN2, o sódio em solução equilibra a carga do oxigênio, formando assim o carboximetil-lignina de sódio, por causa da presença do meio ainda básico, como demonstra a **Figura 12**.



**Figura 12** – Segunda etapa da carboximetilação da lignina.

### 5.1.3 FTIR

Abaixo segue uma **tabela 5** no qual são apresentadas algumas bandas de transmitância e suas origens de absorções que podem estar relacionadas com a macromolécula estudada e que irão auxiliar na compreensão dos espectros seguinte.

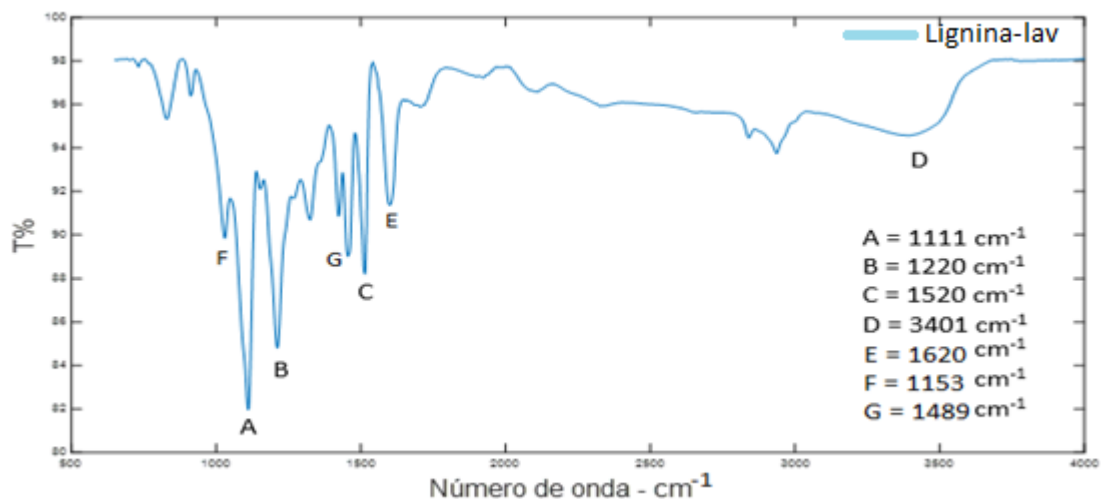
**Tabela 5.** Atribuições de bandas de infravermelho

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Origem das observações
3427	Estiramento –OH em ligações de hidrogênio
2938	Estiramento assimétrico C-H alifático
1604	C=C anel aromático
1461	Deformação assimétrico C-H alifático
1365	Deformação simétrica CH <sub>3</sub>
1117	Deformação (no plano) de C-H
1088	Deformação C-O de álcool secundário e éter alifático

**Fonte** – MODIFICADA [29].

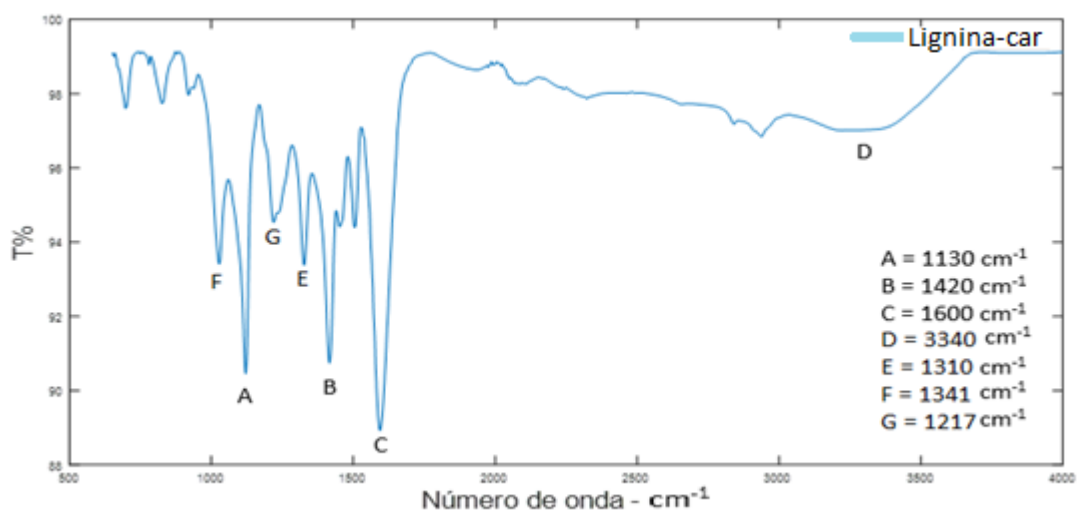
Na molécula de lignina-lav (**Figura 13**) coexistem vários grupos hidroxilas (OH) das estruturas dos álcoois cumarílico, coniferílico e sináplico que fazem com que uma banda seja percebida no espectro na região em torno de 3401 cm<sup>-1</sup> e que

de acordo com a tabela X está relacionado ao estiramento -OH em ligações de hidrogênio muito frequente em macromolécula de lignina.

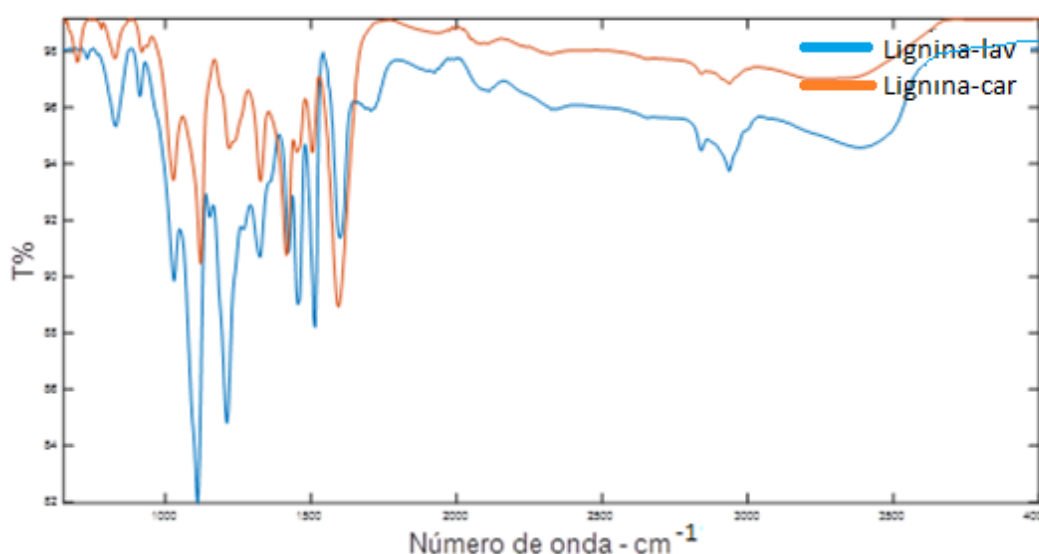


**Figura 13** – Espectro de infravermelho da lignina-lav.

Esta banda diminui na lignina-car (**Figura 14**), porque tais hidroxilas são o local de ligação dos grupos carboxilatos. Outra mudança observada é o aumento de intensidade da banda de 1600 cm<sup>-1</sup> da lignina-car, atribuindo-se a ligação C-O do grupo carboxílico. Esses dados evidenciam a modificação química na estrutura da lignina-lav pela reação de carboximetilação e pode ser mais bem visualizada pela **Figura 15** [45,46].



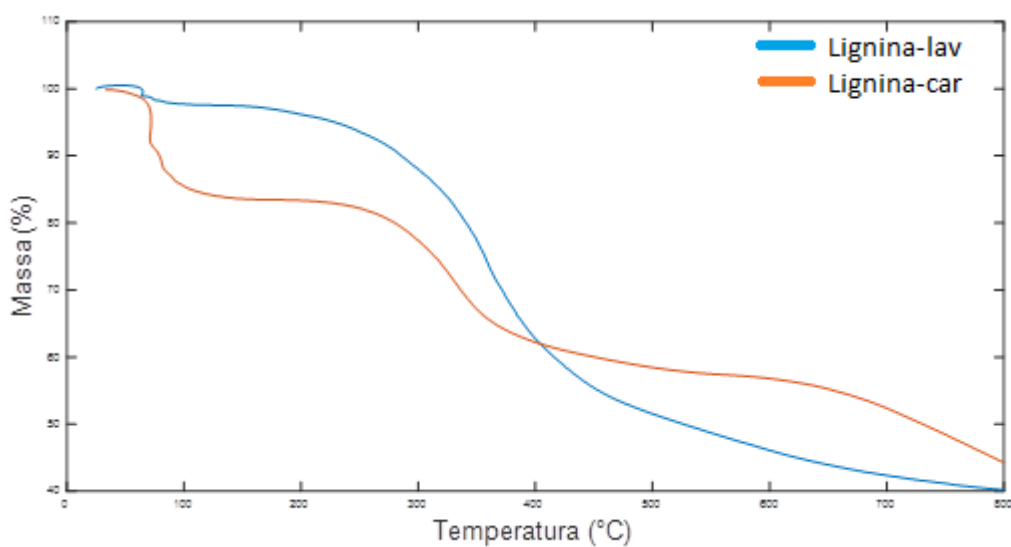
**Figura 14** – Espectro de infravermelho da lignina-car.



**Figura 15** – Espectros de infravermelho da lignina-lav e da lignina-car.

#### 5.1.4 Curva termogravimétrica

Como a lignina é uma macromolécula, seu mecanismo de decomposição é bastante complexo. A única degradação da lignina pura ocorre entre 200 e 500° C. Devido à modificação na lignina-car, a curva termogravimétrica apresenta duas perdas de massa (**Figura 16**). A degradação na região pouco abaixo de 400° C para a lignina pura e car. ocorre principalmente devido à fissão de ligação éter metil-aril que libera água e formaldeído. O craqueamento dos grupos metoxilas (-O-CH<sub>3</sub>) libera metano em torno de 400-600° C. Ambas ligninas liberam CO<sub>2</sub> por volta de 340° C e 700° C. As diferenças maiores na curva termogravimétrica da lignina modificada ocorre na liberação CO acima de 600° C, devido à quebra de ligações C-O-C e C=O justificando mais eventos térmicos e na perda de massa em aproximadamente 80° C, esta pode estar relacionada ao solvente utilizado para reação o álcool etílico. [46,47].

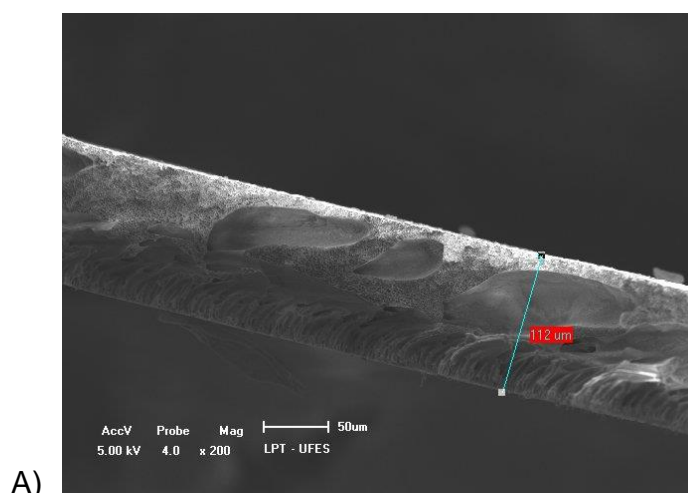


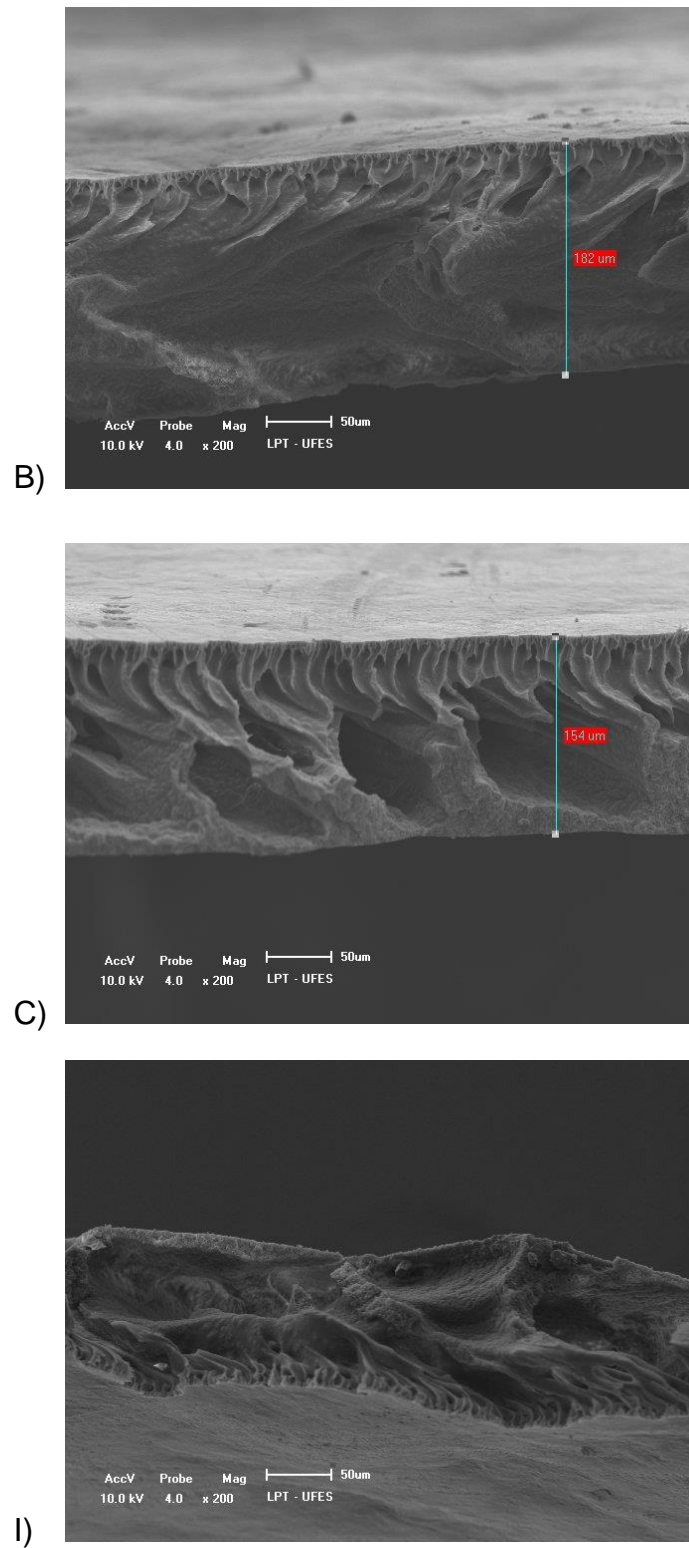
**Figura 16** – Curvas termogravimétricas da lignina pura e carboximetilada com temperatura inicial de 25° C à 800° C

## 5.2 Caracterização das membranas

### 5.2.1 MEV

Na análise do MEV, avaliamos a morfologia das membranas A, B, C, D, E, F, G, H e I (**Anexo A e B, Tabela 4**); na figura 17 e 18, constam as fotogrametrias das amostras A, B, C e I, através de fotomicrografias de suas seções transversais e superiores ampliadas 200 e 500 vezes.

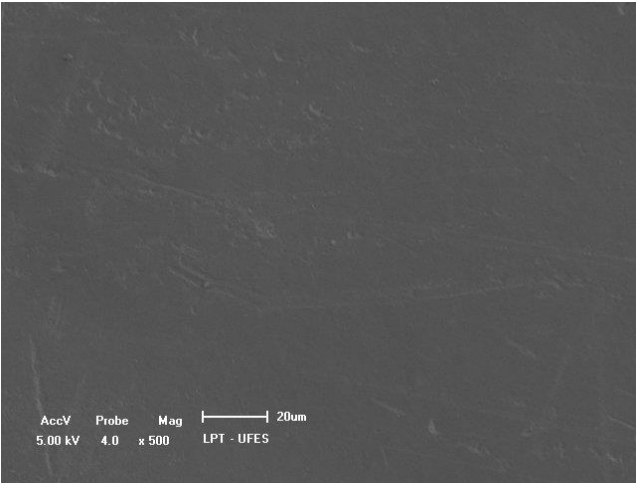




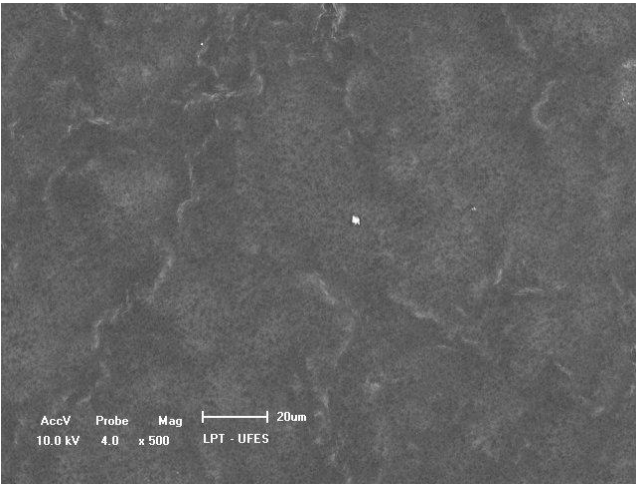
**Figura 17** - Fotomicrografias das seções transversais das membranas A, B, C e I



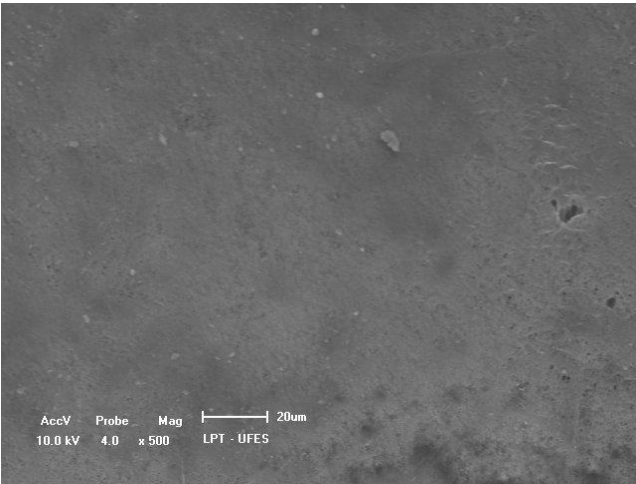
A)

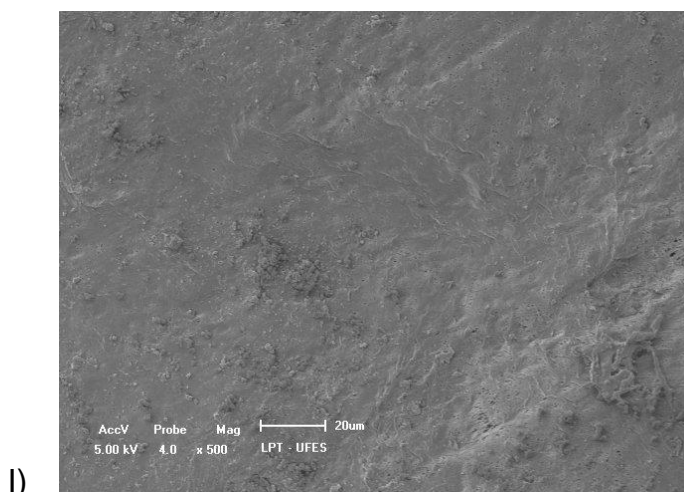


B)



C)





**Figura 18** - Fotomicrografias das superfícies superior das membranas A, B, C e I

Quando comparadas as membranas A e I compostas com lignina-lav e lignina-car com porcentagens iguais, percebemos que a membrana I se torna mais porosa. Com a adição da lignina, o PVDF fica com menos espaço para melhor se organizar, impedindo a formação de esferulitos, isso faz com que a membrana se torne mais porosa e mais amorfa.

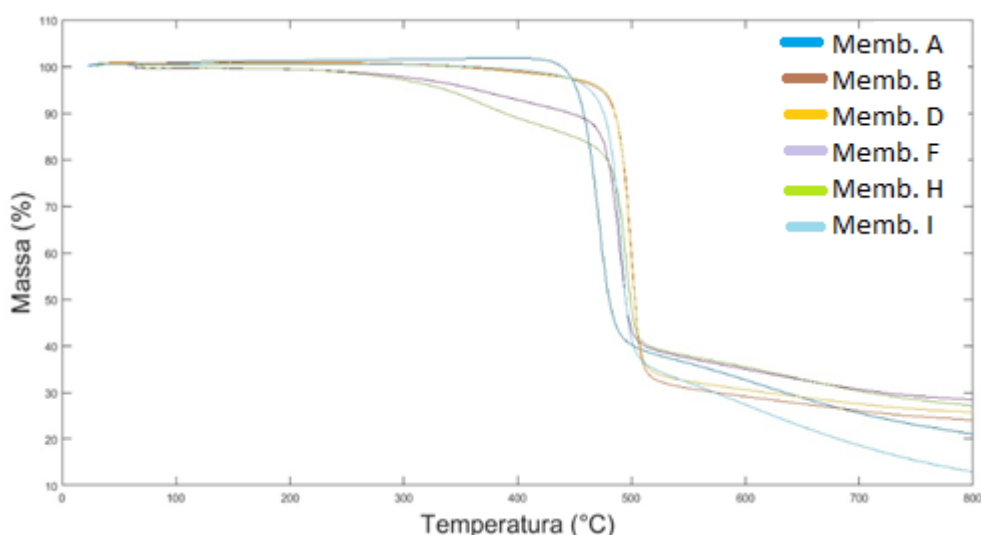
A superfície da membrana que fica em contato com a placa de vidro no momento da precipitação (momento que é realizado o corte e mergulhado a solução em água) forma a chamada “pele” filtrante, que é a parte da membrana com a menor dimensão de poro, também com mais brilho e responsável pela seletividade da membrana. A outra parte mais porosa é denominada “suporte”, que é responsável por fornecer resistência mecânica à membrana (restante do diâmetro do filme polimérico formado) [48].

Ao ocorrer a precipitação das membranas F, G e H (**Anexo A e B, Tabela 4**) que continham PVDF e 6, 8 e 12% de lignina respectivamente, o banho de não solvente solubilizou o excesso de lignina usado, sugerindo que o PVDF não suportava quantidades além dessas porcentagens para mistura. Além disso, tais membranas se tornaram mais frágeis que as demais, apresentando também maior porosidade a partir destas porcentagens e mostrando que a porosidade aumenta à medida que adicionamos lignina, processo que também pode ser observado nos estudos feitos por VILAKATI e colaboradores [7].

O corte foi feito na espessura de 0,20 mm e após a secagem, formou-se membranas com espessuras em média de 0,15 mm. Notou-se aproximadamente a perda de 25% da espessura dos filmes, que pode ser explicada pela saída do solvente NMP do entorno das moléculas de PVDF e da lignina, para o banho de não solvente (água).

### 5.2.2 TGA e DTG

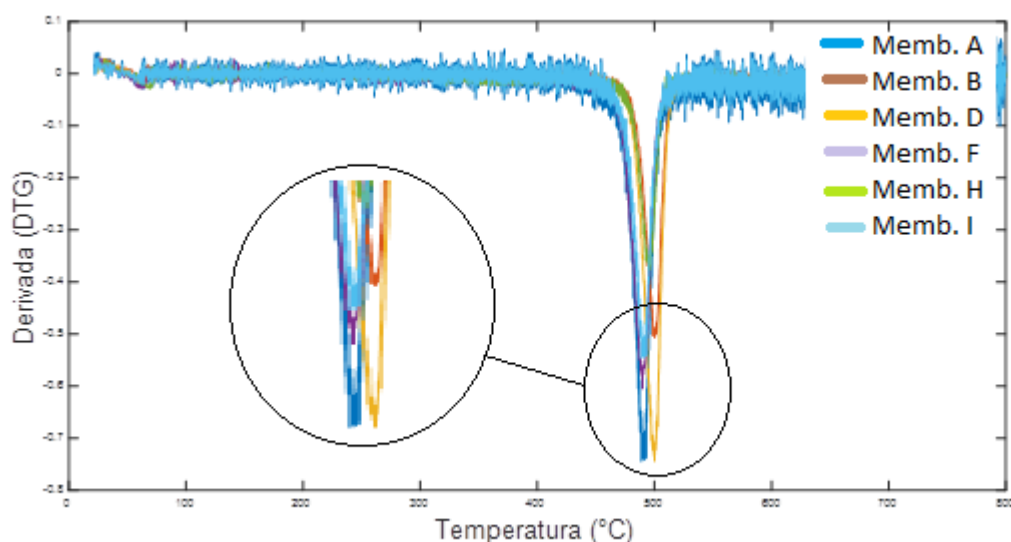
As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas para as membranas: A, B, D, F, H e I, conforme **Figura 19, Tabela 4**, para verificar a temperatura de perda de massa das amostras e o quanto a lignina-lav e lignina-car poderiam influenciar na perda de massa percentual. Os termogramas são apresentados na **Figura 19**.



**Figura 19** – Curva termogravimétrica das membranas A (PVDF puro), B (PVDF + 0,5% de lignina), D (PVDF + 1,5% de lignina), F (PVDF + 6,0% de lignina), H (PVDF + 12,0 % de lignina) e I (PVDF + 0,5% de lignina modificada) com temperatura inicial de 25° C até 800° C

A faixa de degradação das membranas está entre 300 e 550° C, e, com a adição da lignina-lav e lignina-car, houve aumento da temperatura inicial em que ocorreu a degradação em todas as amostras, observando-se somente um único evento térmico na perda de massa, em que os resíduos variaram de 5 a 18%. Com a adição de um poliéster com PVDF, ocorre o oposto em relação à degradação térmica, e a temperatura inicial diminui [49].

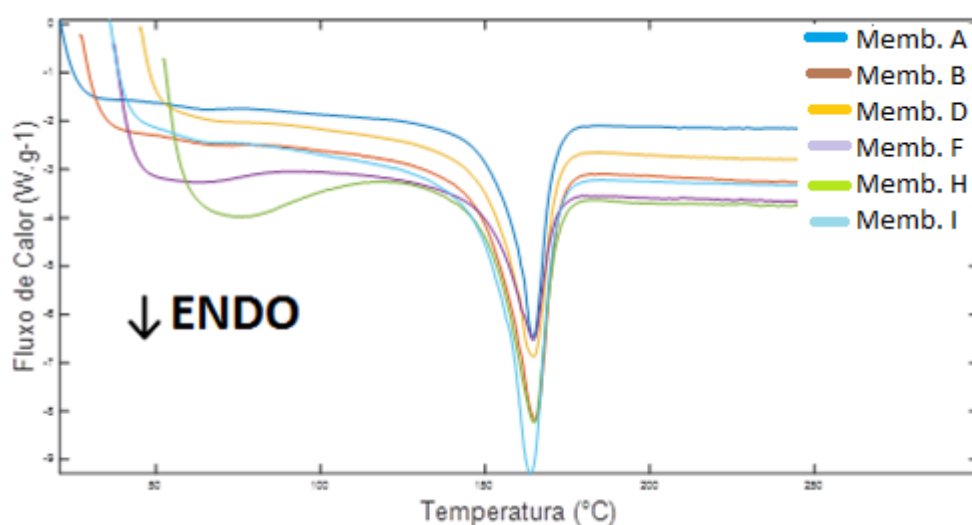
Na **Figura 20** mostramos um gráfico de DTA (1ª derivada das curvas de TGA). É possível comparar o início e o fim dos eventos térmicos e a temperatura na qual a velocidade de reação da degradação é máxima, representada por um único pico intenso em virtude da única degradação térmica das membranas. Com a adição de lignina, houve um pequeno aumento da resistência térmica da membrana devido ao pico intenso ter se deslocado em relação ao PVDF puro, de forma que a membrana B com 0,5% de lignina é a que apresenta maior diferença. Esta pequena diferença pode estar relacionado à característica da lignina, alterando assim suas propriedades físico-químicas.



**Figura 20** - DTG das membranas A, B, D, F, H e I com temperatura inicial de 25° C até 800° C

### 5.2.3 DSC

As análises térmicas de DSC foram realizadas para as membranas A, B, D, F e H, (conforme **Figura 21, Tabela 4**), e apresentam somente um único pico endotérmico.



**Figura 21** - Curvas DSC das membranas A, B, D, F, H e I com temperatura inicial de 25° C até 300° C

A partir de tais dados, apresentamos os valores da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$  – área do pico), temperatura de fusão ( $T_m$  – pico de fusão) e o grau de cristalinidade (%Xc – **equação item 4.6.2**). Os dados do DSC da membrana A (**Tabela 6**) que contém somente PVDF puro estão de acordo com os descritos nas literaturas [50,51]. Os resultados estão dispostos abaixo.

**Tabela 6** - Valores estimados de  $\Delta H_m$ ,  $T_m$  e %Xc

Membranas	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )	%Xc
A	164,55	61,57	PURO
B	165,16	56,50	67,62
D	164,81	55,51	57,63
F	164,57	46,40	55,62
H	164,98	41,01	46,21
I	164,27	58,62	70,53

Verificou-se que a  $T_m$  é pouco influenciada com o aumento da porcentagem de lignina na membrana, e, mesmo com sua modificação (membrana I), não se encontra muita diferença dos dados quando há comparação com a membrana com A que continha a mesma porcentagem de lignina não modificada. A  $\Delta H_m$  e %Xc diminuem, ocorrendo assim a diminuição do grau de cristalinidade da membrana que contém mais lignina, lembrando que há um aumento da quantidade de lignina e uma diminuição do polímero PVDF nas membranas, o que favorece ainda mais a diminuição do grau de cristalinidade característica predominante do PVDF. Isso

pode ser explicado devido à característica amorfa da lignina. Um estudo realizado por Petrus e colaboradores [49] (1998), mostra que a adição de um polímero amorfo a um polímero semicristalino tende a diminuir a temperatura de fusão ( $T_m$ ) ou apenas reduzir o grau de cristalinidade do componente semicristalino.

#### 5.2.4 Permeabilidade hidráulica

Utilizou-se um volume de 50 mL de amostra de água de produção na permeação, com área de filtração das membranas de 9,6 cm<sup>2</sup>. Os resultados do fluxo de permeação (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) estão dispostos na **Tabela 7**.

**Tabela 7** - Resultados de permeação para água de produção e água do mar

Membranas	Água de produção (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Água do mar (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
A	-	-
B	-	294,26 ± 0,86
C	-	331,74 ± 0,12
D	-	388,67 ± 0,72
E	72,60	1048,68 ± 0,55
F	52,08	1291 ± 0,10
G	62,50	1382 ± 0,17
H	52,08	1871 ± 0,0,47
I	-	263,93 ± 1,02

(-): Água de Produção e água do mar que não permearam

O sistema no qual foi realizada a permeação continha um vácuo de no máximo 1 bar, e as membranas A, B, C, D e I (**v. Tabela 4, Anexo A e B**) não permearam o volume de água de produção; já as membranas E, F, G e H (**v. Tabela 4, Anexos A e B**) com 3, 6, 8 e 12% de lignina, respectivamente, permearam o volume. Justamente as membranas que, na análise do MEV tornaram-se mais porosas, puderam permear água de produção. O mesmo foi percebido com a água do mar, podemos verificar também que a membrana B e I que contém a mesma porcentagem de lignina, sendo não modificada e modificada, percebe-se um menor fluxo na modificada.

## 6 CONCLUSÕES

Membranas de PVDF puro e blendas de PVDF/Lignina foram preparadas por precipitação em banho de não solvente, obtendo-se membranas assimétricas microporosas e macroporosas em que quanto maior a quantidade de lignina-Lav na blenda, maior a porosidade da membrana e menor a sua espessura. As membranas preparadas por este processo reduziram cerca de 25% de sua espessura inicial após secagem ao ambiente.

O uso das técnicas termoanalíticas TG e DSC permite um melhor entendimento das propriedades físico-químicas de materiais poliméricos, tais como temperatura de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de degradação térmica, podendo ser verificada a influência da lignina na blenda.

Pelo DSC, foi observado que a blenda não altera significamente a temperatura de fusão ( $T_m$ ), mas reduz a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e o grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ). A análise termogravimétrica indicou não haver grande diferença na resistência térmica com a adição de lignina, e, mesmo assim, a membrana obteve somente um evento térmico de degradação. Assim, grande parte da característica do PVDF ainda se mantém mesmo com a elevada porcentagem de lignina; no entanto, acima de 6% de lignina, a blenda perde capacidade de formação de membranas com características próprias para a filtração por se tornarem extremamente frágeis.

Membranas com PVDF puro e 0,5, 1,0 e 1,5% de lignina-lav e lignina-car não puderam ser permeadas por causa da baixa pressão do sistema de filtração. As demais permearam a água de produção e obtiveram fluxo de permeado de 52,08 a 72,67 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, para água do mar 263,93 ± 1,02 a 1871 ± 0,47 aumento se deu conforme tinha membranas mais porosas e consequentemente continham mais lignina. Com base nos resultados obtidos, as membranas A, B, C, D e I apresentam resistência maior à passagem de água de produção, e isso se deve ao fato de as membranas desenvolvidas apresentarem tamanhos e quantidade de poros menores.

## **7 TRABALHOS FUTUROS**

- Preparar um sistema de filtração que possa ser possível o aumento da pressão de permeação para no mínimo 60 bar;
- Quantificar espécies químicas retidas nas membranas;
- Utilizar outros polímeros que possam aumentar a polaridade da membrana;
- Fazer outras modificações químicas na lignina para aumentar sua polaridade;



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ZHENG, J.; CHEN, B.; THANYAMANTA, W.; HAWBOLDT, K.; ZHANG, B.; LIU, B.. Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. **Marine pollution bulletin**, v. 104, p. 7-19, 2016.

[2] CHIMIM, R. Q. F.; CASTRO, E. V. R.; LIMA, T. A.; MACHADO, F. G.; GOMES, A. O.; GUIMARÃES, R. C. L.. Development of method for monitoring of chloride release in the oil refining process. **Petroleum Science and technology**, v. 34, p. 726-731, 2016.

[3] IGNNU, E. T. e CHEN, G. Z.. Produced water treatment technologies. **International journal of low-carbon technologies**, v. 9, p. 157-177, 2012.

[4] OTITOJU, T. A.; AHMAD, A. L.; OOI, B. S.. Polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane for oil rejection from oily wastewater: a performance review. **Jornal of water process engeneering**, v. 14, p. 41-59, 2016.

[5] LI, D.; YAN, Y.; WANG, H.. Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes. **Progress in polymer science**, v. 61, p. 1-52, 2016.

[6] NEVÁREZ, L. M.; CASARRUBIAS, L. B.; CANTO, O. S.; CELZARD, A.; FIERRO, V.; GÓMEZ, R. I.; SÁNCHEZ, G. G.. Biopolymers-based nanocomposites: Membranes from propionated lignin and cellulose for water purification. **Carbohydrate polymers**, v. 86, p. 732-741, 2011.

[7] VILAKATI, G. D.; WONG, M. C. Y.; HEK, E. M. V.; MAMBA, B. B.. Relating thin film composite membrane performance to support membrane morphology fabricated using lignin additive. **Jornal of membrane science**, v. 469, p. 216-224, 2014.

[8] THOMAS, J. E.. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2ª Ed. Rio de Janeiro. PETROBRAS, 2006.

[9] ZHENG, J.; CHEN, B.; THANYAMANTA, W.; HAWBOLDT, K.; ZHANG, B.; LIU, B.. Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. **Marine pollution bulletin**, v. 104, p. 7-19, 2016.

[10] KPEGLO, D. O.; MANTERO, J.; DARKO, E. O.; EMI-REYNOLDS, G.; FAANU, A.; MANJÓN, G.; VIOQUE, I. AKAHO, E. H. K.; GARCIA-TENORIO, R.. Radiochemical characterization of produced water from two production offshore oilfields in Ghana. **Journal of environmental radioactivity**, v. 132, p. 35 - 45, 2016.

[11] AHMADUN, F.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z.. Review of technologies for oil gas produced water treatment. **Journal of hazardous materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

[12] BRASIL, CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente. **RESOLUÇÃO nº 396, de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acessado em 31 de agosto de 2017.

[13] HABERT, A. C.; BORGES, P. N.. **Processos de separação por membranas**. Pesquisa de Engenharia (COPPE) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2006.

[14] MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F.. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment – a review. **Process safety and environmental protection**, v. 100, p. 183-202, 2016.

[15] SALAH, A., MOHAMMADI, T., MOSAYEBI BEHBAHANI, R., HEMMATI, M.. Asymmetric polyethersulfone ultrafiltration membranes for oily wastewater treatment: synthesis, characterization, ANFIS modeling, and performance. **Journal environment chemical**, v. 3, p. 170–178, 2015.

[16] ZHAO, S., HUANG, G., CHENG, G., WANG, Y., FU, H., HARDNESS.. COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to Reverse Osmosis membranes. **Desalination**, v. 344, p. 454–462, 2014.

[17] WANG, D., TONG, F., AERTS, P.. Application of the combined ultrafiltration and reverse osmosis for refinery wastewater reuse in Sinopec Yanshan Plant. **Desalination water treatment**, v. 25, p. 133–142, 2011.

[18] LIU, F.; HASHIM, N. A.; LIU, Y.; ABED, M. R. M.. Progress in the production and modification of PVDF membranes review. **Journal membrane of science**, v. 375, p. 1-27, 2011.

[19] LI, D.; YAN, Y.; WANG, H.. Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes. **Progress in polymer science**, v. 61, p. 1-52, 2016.

[20] OTITOJU, T. A.; AHMAD, A. L.; OOI, B. S.. Polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane for oil rejection from oily wastewater: a performance review. **Jornal of water process engineering**, v. 14, p. 41-59, 2016.

[21] KANG, G.; CAO, Y.. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – a review. **Jornal of membrane science**, v. 463, p. 145-165, 2014.

[22] NOHMI, T.; YAMADA, T.. Polyvinylidene fluoride type resin hollow filament microfilter and process for producing the same. **U.S. Pat. 4.399.035**, 1983.

[23] YEOW, M. L.; LIU, Y. T.; LI, K.. Morphological study of poly(vinylidene

fluoride) asymmetric membranes: effects of the solvent, additive, and dope temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 1782–1789, 2004.

[24] MORIHAMA, A. C. D.; MIERZWA, J. C.. Performance and morphhology of poly (vinylidene fluoride) membranes. **Brazilian journal of chemical engineering**, v. 31, p. 79-93, 2014.

[25] MOSLEHYANI, A., ISMAIL, A.F., OTHMAN, M.H.D., MATSUURA, T.. Design and performance study of hybrid photocatalytic reactor-PVDF/MWCNT nanocomposite membrane system for treatment of petroleum refinery wastewater. **Desalination**, v. 363, p. 99–111, 2015.

[26] HOU, D.; DAI, G.; WANG, J.; FAN, H.; LUAN, Z.; FU, C.. Boron removal and desalination from seawater by PVDF flat-sheet membrane through direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 326, p. 115-124, 2013.

[27] DEVI, S.; RAY, P.; SINGH, K.; SINGH, P. S.. Preparation and characterization of highly micro-porous PVDF membranes for desalination of saline water through vacuum membrane distillation. **Desalination**, v. 346, p. 9-18, 2014.

[28] CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F.. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química nova**, v. 32, p. 2191-2195, 2009.

[29] AVÉROUS, L.; LAURICHESSE, S.. Chemical modification of lignins - towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1266–1290, 2014.

[30] IVANOV, A. E.; HALTHUR, T.; LJUNGGREN, L.. Flow permeable composites of lignin and poly(vinyl alcohol): Towards removal of bisphenol A and erythromycin from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1432-1441, 2016.

[31] YAN, M.; LI, Z.. Microwave-assisted functionalized lignin with dithiocarbamate for enhancing adsorption of Pb(II). **Materials Letters**, v. 170, p. 135-138, 2016.

[32] UGARTONDO, V.; MITJANS, M.; VINARDELL, M. P.. Applicability of lignins from different sources as antioxidants based on the protective effects on lipid peroxidation induced by oxygen radicals. **Industrial Crops and Products**, v. 30, p. 184-187, 2009.

[33] GORDOBIL, O.; MARIANA, R.; ZHANG, L.; LABIDI, J. Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. **Industrial crops and products**, v. 83, p. 155-165, 2016.

[34] BI, P.; WANG, J.; ZHANG, Y.; JIANG, P.; WU, X.; LIU, J.; XUE, H.; WANG, T.; LI, Q.. From lignin to cycloparaffins and aromatics: directional synthesis of

jet and diesel fuel range biofuels using biomass. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 10-17, 2015.

[35] RAMIRES, E. C.; OLIVEIRA, F.; FROLLINI, E.. Composites based on renewable materials: polyurethane-type matrices from forest byproduct/vegetable oil and reinforced with lignocellulosic fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 10, p. 2224-2233, 2013.

[36] WANG, S.; ZHOU, Z.; XIANG, H.; CHEN, W.; YIN, E.; CHANG, T.; ZHU, M. Reinforcement of lignin-based carbon fibers with functionalized carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 128, p. 116-122, 2016.

[37] HILBERS, T. J.; WANG, Z.; PECHA, B.; WESTERHOF, R. J. M.; KERSTEN, S. R. A; SAMANIEGO, M. R. P.; PEREZ, M. G.. Cellulose-lignin interactions slow and fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 197-207, 2015.

[38] HANSON, S. K.; BAKER, R. T.. Knocking on wood: base metal complexes as catalysts for selective oxidation of lignin models and extracts. **American Chemical society**, v. 48, p. 2037-2048, 2015.

[39] YEO, J. S.; SEONG, D. W.; HWANG, S. H.. Chemical surface modification of lignin particle and its application as filler in the polypropylene composites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 80-85, 2015.

[40] KANG, Y.; CHEN, Z.; WANG, B.; YANG, Y.. Synthesis and mechanical properties of thermoplastic films from lignin, sebacic acid and poly(ethylene glycol). **Industrial Crops and products**, v. 56, p. 105-112, 2014.

[41] DE CHIRICO, A.; ARMANINI, M.; CIOCCOLO, G.; PROVASOLI, F.; AUDISIO, G.. Flame retardants for polypropylene based on lignin. **Polymer degradation and Stability**, v. 79, p. 139-145, 2003.

[42] DA SILVA, L.G., RUGGIERO, R., DE MELO, G.P., PINTO, R., LIMA, E.C., FERNANDES, T. H. M., CALVETE, T.. Adsorption of brilliant red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. **Chemical Engineer Journal**, v. 168, p. 620-628, 2011.

[43] MORIHAMA, A. C. D.; MIERZWA, J. C.. Performance and morphhology of poly (vinylidene fluoride) membranes. **Brazilian journal of chemical engineering**, v. 31, n. 1, p. 79-93, 2014.

[44] ABREU, F. G.. **Análise de polifluoreto de vinilideno (pvdf) sob carregamento cíclico**. 2012. 139 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO.

[45] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Editora Cengage Learning, 2010.

[46] DA SILVA, L. G.. **Produção e caracterização de complexos de carboximetil lignina–metais a partir de lignina de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas**. 2014. 107 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA.

[47] SAHOO, S., SEYDIBEYOGLU, M.Ö., MOHANTY, A. K., MISRA, M. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. **Bio mass and bioenergy**, v. 35, p. 4230 - 4237, 2011.

[48] THURMER, M. B.; POLETTO, P.; MARCOLIN, M.; FERREIRA, D. G.; ZENI, M.. Preparação e caracterização de membranas assimétricas de poli (fluoreto de vinilideno) suportadas em poliéster – I: efeito do tratamento térmico nas propriedades das membranas. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 170-174, 2010.

[49] PETRUS, J. C. C.; MENEZES, H. C.; PIRES, A. T. N.. Preparação e caracterização de membranas microporosas obtidas a partir de blendas de PVDF/PMMA. **Polímeros**, Jan/Mar, 98.

[50] ZHAO, S. FERON, P. H. M. DENG, L. FRAVE, E. CHABANON, E. YAN, S. HOU, J. CHEN, V. QI, H.. Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: a state-of-the-art review of new developments, **Jornal of membrane Science**, v. 511, p. 180-206, 2016.

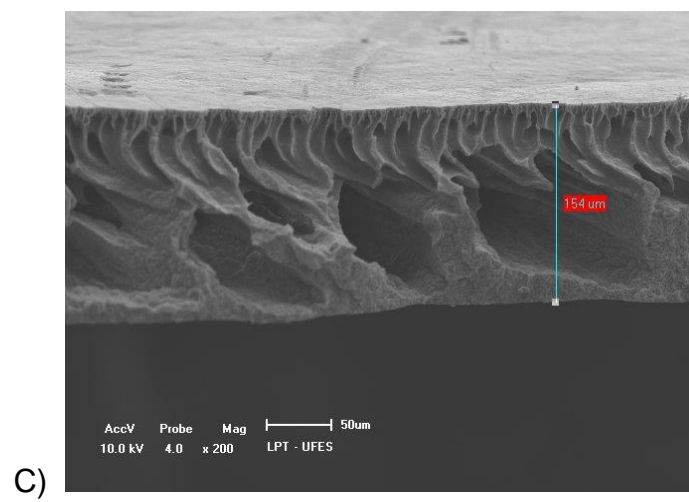
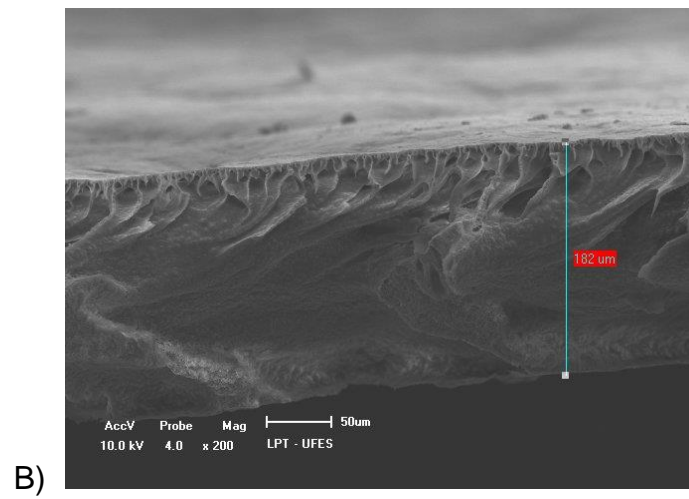
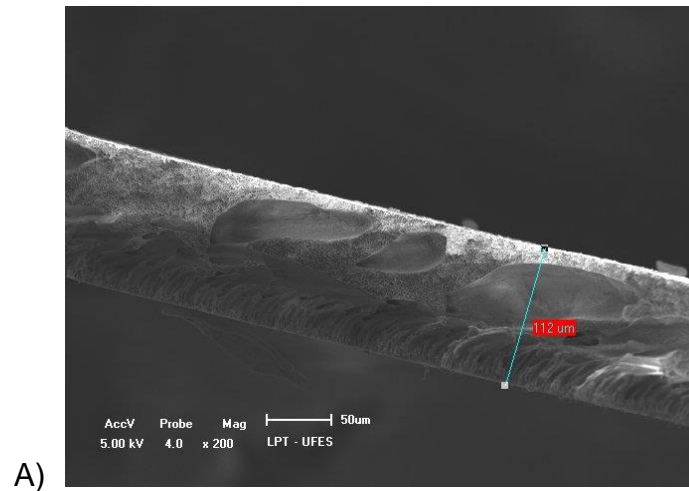
[51] MARTINS, J. D. N.; OLIVEIRA, R. V. B.. Estabilidade Térmica de Nanocompósitos de Poli(fluoreto de vinilideno) e POSS. **Scientia cum indústria**, v. 1, n. 1, p. 1-5, 2013.

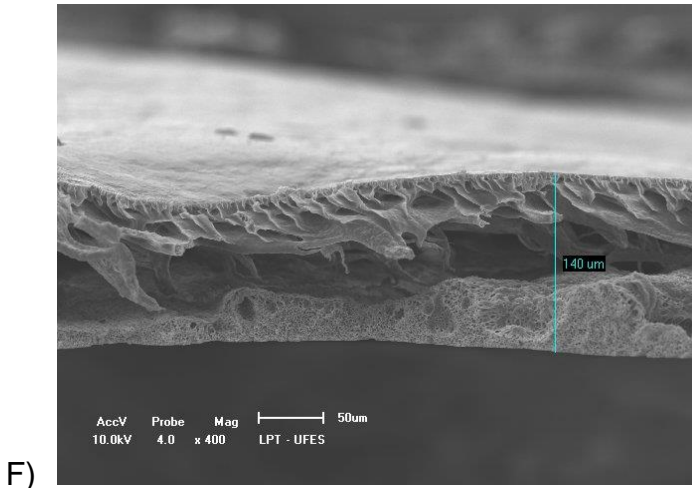
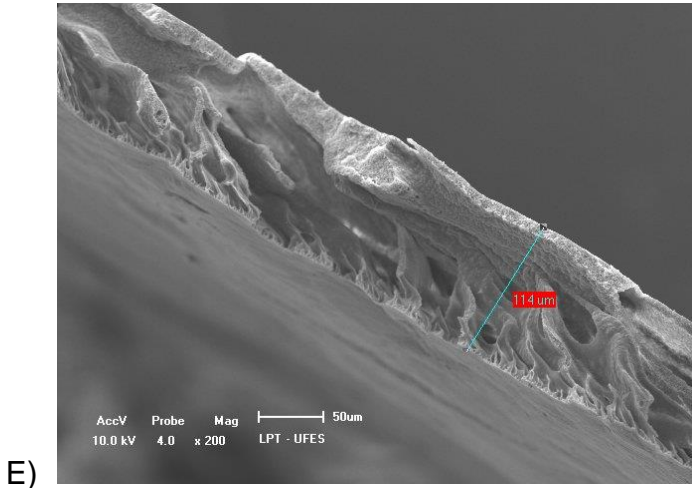
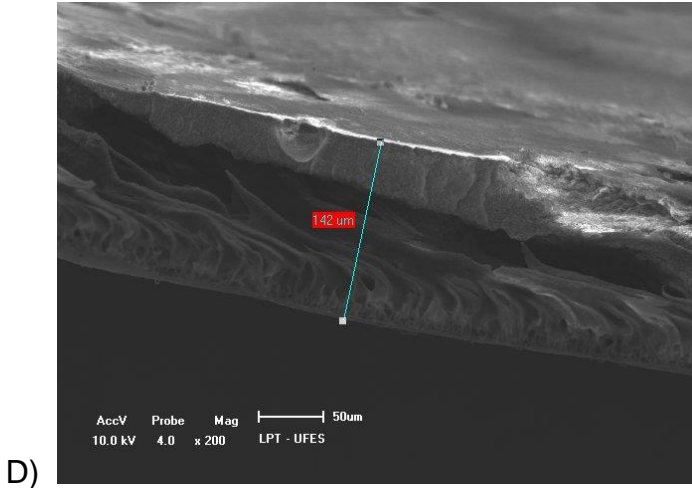
[52] MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A. ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. P. N.. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Eng Sanit Ambient**, v. 18, p. 15-26, 2013.

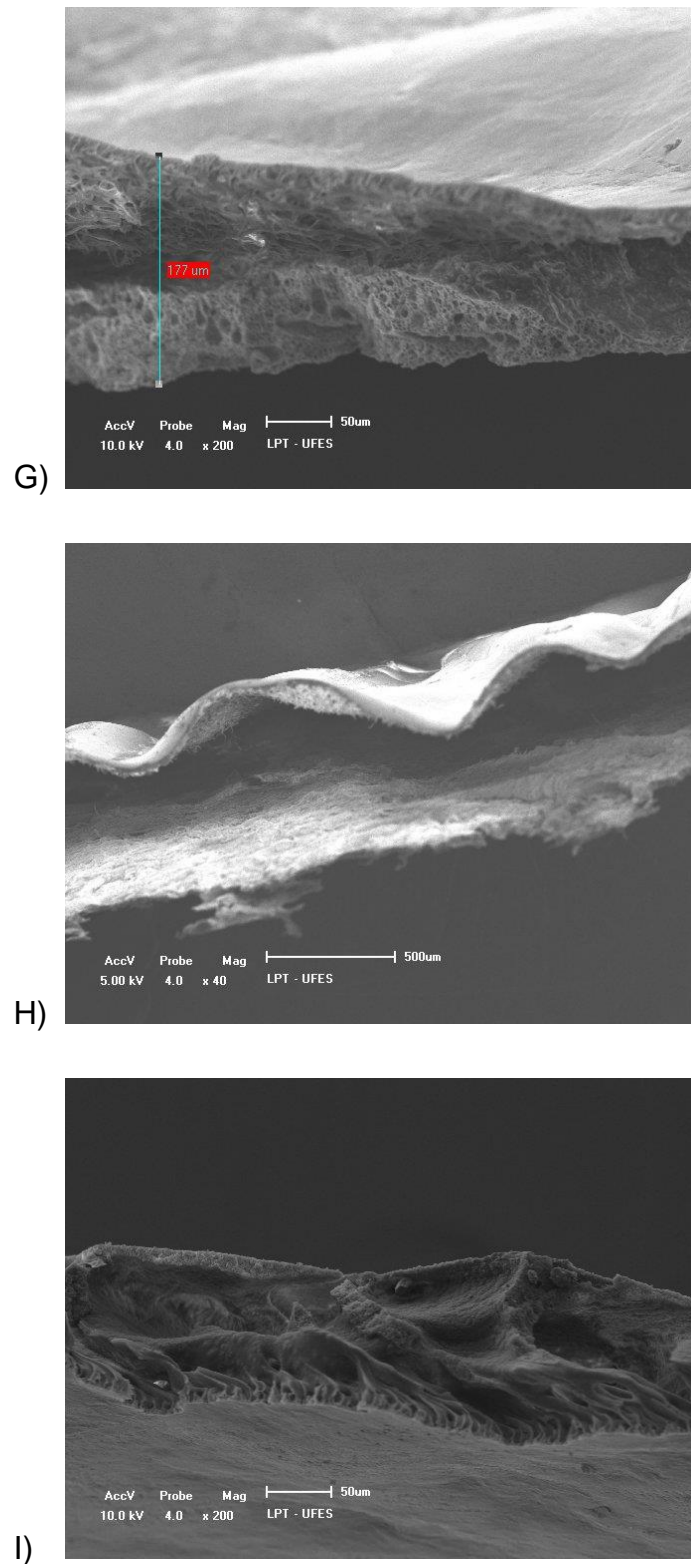
[53] SILVA, D. F.; LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L.. Blendas poliméricas: conceitos, obtenção e aplicações. **Revista de engenharia e tecnologia**, v. 8, n. 1, p. 58-77, 2016.

## ANEXOS

### ANEXO A



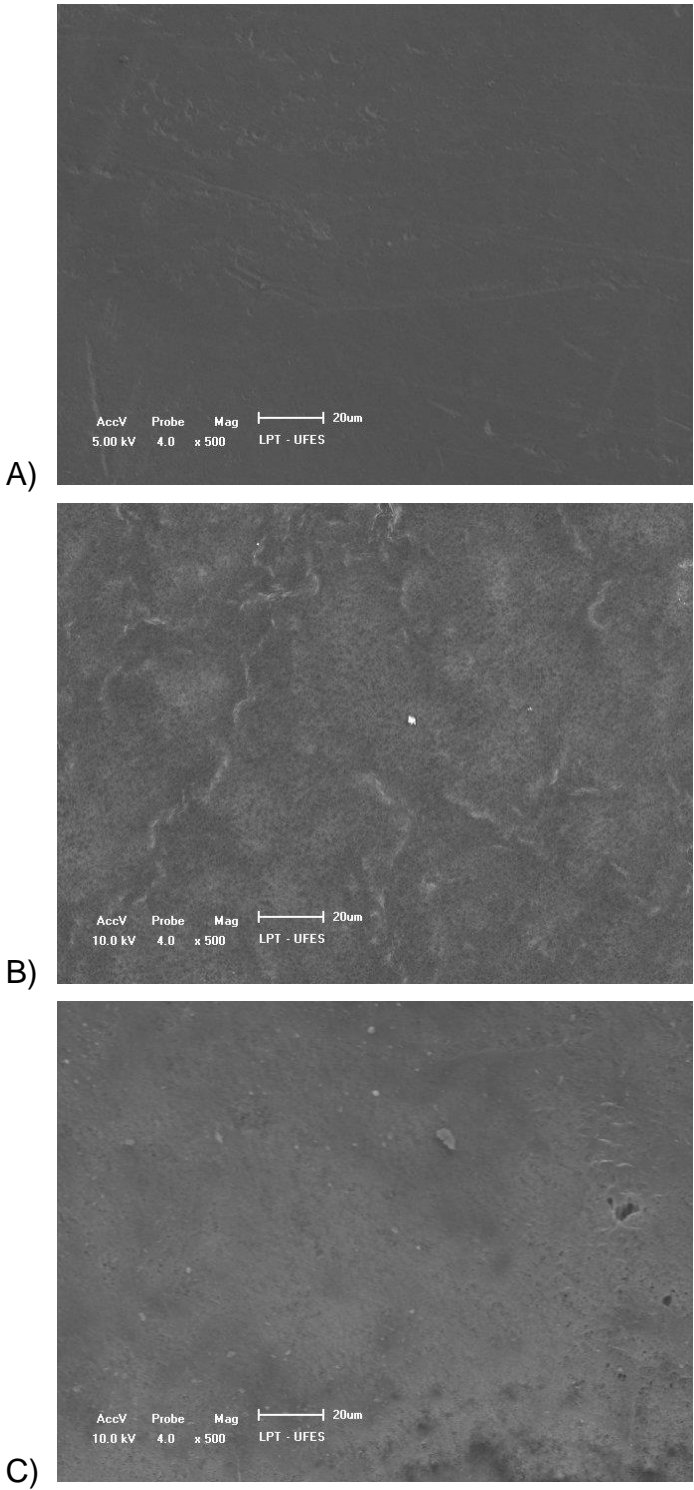




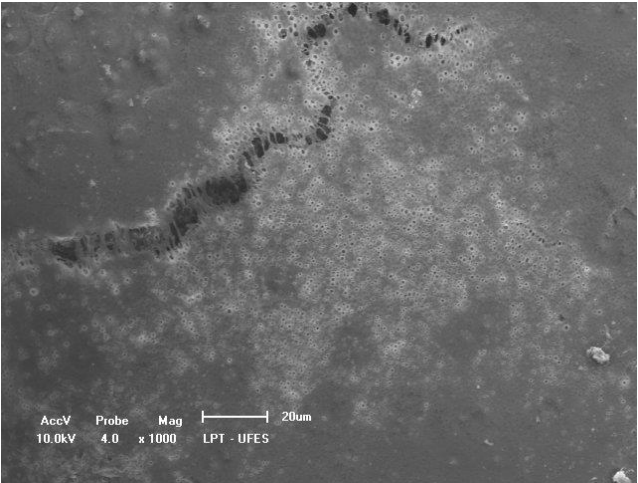
**Figura 22** - Fotomicrografias das secções transversais das membranas A, B, C, D, E, F, G, H e I



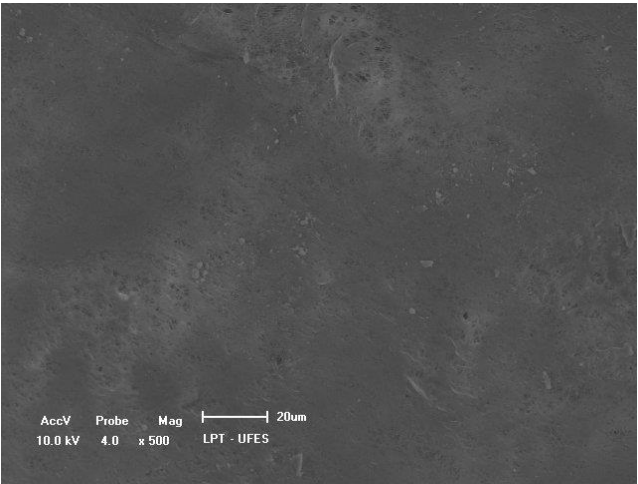
ANEXO B



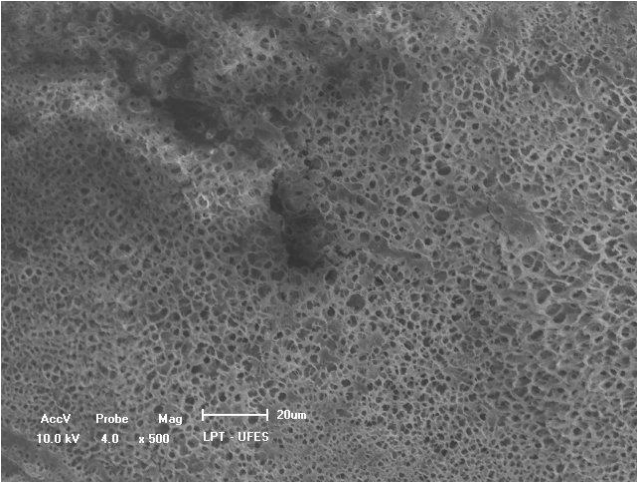
D)

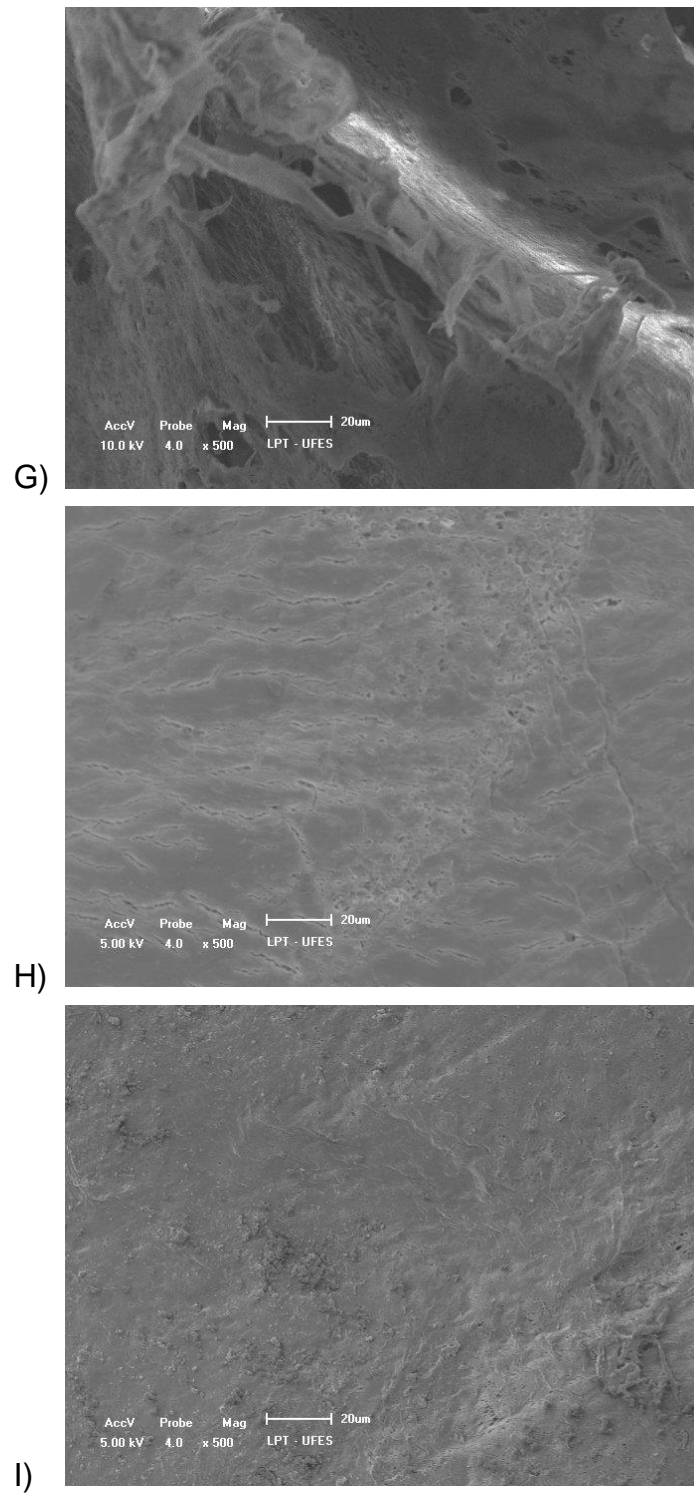


E)



F)





**Figura 23** - Fotomicrografias das secções superiores das membranas A, B, C, D, E, F, G, H e I